

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par

M. Katsutoshi ONO

Première thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 4 Novembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL  Président

P. LACOMBE Examineurs

M. CHEMLA

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES D'ORSAY

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

par

M. Katsutoshi ONO

.....



Première thèse

CONTRIBUTION A L'ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'OXYDATION DU ZIRCONIUM

.....

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

.....

Soutenues le 4 Novembre 1967 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL Président

P. LACOMBE Examineurs

M. CHEMLA

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

Novembre 1967

PROFESSEURS

PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	CHOQUET	T Théorie des fonctions & topologie
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	FELDMANN	T Biologie végétale marine
PREVOST	T Chimie organique	JOST	T Physiologie comparée
WYART	T Minéralogie & cristallographie	FORTET	T Calcul des probabilités & physique mathématiques
TEISSIER	T Zoologie	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
AUGER	T Physique quantique & relativité	CHOUARD	T Physiologie végétale
MONNIER	T Physiologie générale	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
PIVETEAU	T Paléontologie	BRELOT	T Analyse supérieure
ROCARD	T Physique E N S	NORMANT	T Synthèse organique
CARTAN	T Mathématiques E N S	BENARD	T Chimie appliquée
LAFFITTE	T Chimie générale	DUGUE	T Statistique mathématique
	T Géométrie supérieure	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
COULOMB	T Physique du globe	ULRICH	T Physiologie végétale appliquée
Mlle COUSIN	T Biologie animale SPCN	KIRRMANN	T Théories chimiques
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHADEFAUD	T Botanique
BOCQUET	T Zoologie	Mlle LE	
KASTLER	T Physique E N S	BRETON	T Physiologie de la nutrition
EPHRUSSI	T Génétique	LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	DEVILLERS	T Anatomie & histologie comparées
LUCAS R.	Recherches physiques	EHRESMANN	T Topologie algébrique
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	FRANÇON	T Physique SPCN
MORAND	T Physique enseignement	GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique
SOLEILLET	T Physique CPEM	DODEMENT	T Mathématiques MGP
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	PISOT	T Technique mathématique de la physique
DRACH	T Zoologie	ROCH	T Géologie
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	SCHATZMANN	T Astrophysique
GALLIEN	T Embryologie	TERMIER	T Géologie générale
EICHHORN	T Botanique	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN	LENNUIER	T Physique M G P
Mlle CAUCHOIS	T Chimie physique	ROUTHIER	T Géologie appliquée
THELLIER	T Physique du globe	Mme TONNELAT	T Physique théorique
PONCIN	T Mécanique générale	DIXMIER	T Mathématiques M P C
DUBREIL	T Arithmétique & théorie des nombres	SOUCHAY	T Chimie générale
QUELET	T Chimie organique	AIGRAIN	T Electrotechnique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	BRUSSET	T Chimie systématique
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	LEVY	T Physique théorique des hautes énergies
CUVILLIER	T Micropaléontologie	Mme CHAIX	T Chimie biologique
JUNG	T Géologie	Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM
TRILLAT	T Microscopie & diffraction électronique	PANNETIER	T Chimie générale I
WIEMANN	T Chimie organique & structurale	BRUN	T Mécanique des fluides I
VASSY	T Physique de l'atmosphère	Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)
DESTOUCHES	T Théorie physique	Mme LELONG	T Mathématiques II E N S
AMIEL	T Chimie générale	BELLAIR	T Géologie S P C N
HOCART	T Minéralogie & cristallographie		
J.P MATHIEU	T Physique optique		
COUTEAUX	T Cytologie		

COTTE	T Physique électricité	SIESTRUNCK	T Mécanique physique & expérim.
DUBOIS J.E	T Chimie organique physique	CABANNES	T Mécanique générale
LAMOTTE	T Zoologie E N S	CAIRE	T Géographie physique & géologie dynamique
OLMER	T Energétique générale	COMOLET	Mécanique des fluides
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	DELLOUE	T Physique de l'exosphère
BARCHEWITZ	T Chimie physique	HOULLON	Biologie animale CPEM
BROSSEL	T Physique atomique	OLIVIER	Anthropologie
BUSER	T Physiologie comparée	SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeunes filles)
CAMUS	T Physiologie végétale	THIRY	T Mécanique céleste
CURIEN	T Minéralogie & cristallographie	ABELES	T Physique SPCN
POSSOMPES	T Zoologie	AMAT	T Thermodynamique
PULLMANN	T Chimie quantique	AUBOIN	T Géologie
TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radio-activité
VILLE	T Econométrie	BOUGIS	T Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
WILLEMART	T Chimie CPEM	RIGAUDY	T Chimie SPCN
FREYMANN	T Recherches physiques	COLLONGUES	Chimie CPEM
ROLLET	T Chimie minérale	DUBERT	Biochimie
Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN	NOZIERES	Physique générale
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes	CADIOT	Chimie organique
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	IVANOFF	Océanographie physique
LUCAS G.	T Géologie	FRANÇOIS	Zoologie
ALLARD	T Chimie physique	TALBOT	Génie chimique
BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales	Mme NOUGAREDE	Botanique
BRICARD	T Météorologie	BRUHAT	T Mathématique MPC
Mme ALBE		FOURNET	Electricité générale
FESSARD	T Psycho-physiologie	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeutique
M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes	FURON	T Géologie SPCN
MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements	Mme GANS	T Génétique
Mlle QUINTIN	T Electrochimie	GENEVES	Biologie végétale CPEM
MONOD	T Chimie du métabolisme	HUPE	T Pétrographie
DE POSSEL	T Analyse numérique	HOLLANDE	T Biologie générale
CHARLOT	T Chimie analytique	LIONS	T Analyse numérique
CHATELET	T Chimie CPEM	MAITTE	T Chimie organique
MATTLER	T Physique SPCN	NICOLAS	Géologie appliquée
BOUISSIÈRES	T Radiochimie	PANIGEL	Biologie générale
Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique physique	RAVIER	T Pétrographie
FRANC	T Biologie animale CPEM	MOREL F.	T Physiologie comparée
SCHNELL	T Botanique tropicale	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
STOLKOWSKI	T Physiologie générale	ROUBINE	Electronique E S E
ACHER	T Chimie biologique	SILBER	T Chimie CPEM
BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	UEBERSFELD	T Electronique
BEAUMONT	Biologie animale SPCN	HERVE	T Théories physiques
BLAMONT	Géophysique ionosphère	Mme PECKER-WIMEL	T Mathématiques
BOUREAU	T Botanique	BALKANSKI	T Astrophysique
CURIE D.	Physique MGP	LE CORRE	Physique M P C
DURAND		NATAF	T Electricité
DELGA	T Géologie	ECHALIER	T Physique nucléaire & radio-activité
HELLER	T Physiologie végétale	BARRAUD	Biologie animale CPEM
TORTRAT	T Calcul des probabilités	DARS	T Physique CPEM
CAILLEUX	T Géologie SPCN	CAMEFORT	Géologie structurale & appliquée
MAGNAN	Physique électricité	VICHNIEWSKY	T Botanique (agrégation)
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	SIGWALT	T Mécanique industrielle
Mlle		BLAQUIERE	T Chimie SPCN
FOURCROY	Biologie végétale SPCN	BARUCH	Electronique
Mme CHOQUET		ARNOUS	Physique propédeutique
BRUHAT	Mécanique analytique & mécanique céleste	SLONIMSKI	T Physique théorique
Mlle VEIL	T Physiologie générale	MALLIAVIN	Génétique
LWOFF	T Microbiologie	GAUDEMAR	T Mathématiques propédeutique
			Chimie propédeutique

BROUSSE	T	Mécanique théorique	DURAND Michel	Biologie animale SPCN
ROSCH	T	Astronomie	PASCAUD	Physiologie
GUY	T	Physique expérimentale	Mme PETIT	Biologie animale CPEM
LAZARD		Mathématiques MPC	CAGNAC	Physique agrégation
MOREL P.		Physique MPC	FALK-	
ARSAC		Programmation	VAIRANT	Physique nucléaire
LEFEBVRE		Chimie MPC	KRASNER	T Mathématiques
BOK		Physique propédeutique	BENZECRI	T Statistiques
CHAPEVILLE		Biochimie	VINH MAU	Physique M G P
BENOIT		Physique CPEM	DUQUESNES	Physique CPEM
RIO		Chimie CPEM	SCHUTZEN-	
JAUZEIN		Géologie ENS	BERGER	Programmation
PREVOST G.		Biologie végétale CPEM	TREMILLON	Chimie MPC
FAVARD P.		Biologie animale CPEM	FAYARD	Chimie MPC
Mme CHARNIAUX			BUVET	Chimie CPEM
-COTTON		Evolution des êtres organisés	AUTHIER	Physique MPC
Mlle FICINI		Chimie CPEM	PICINBONO	T Physique CPEM
LEQUEUX		Astronomie	BONNEFILLE	Electrotechnique
COHEN			Mme PUISEUX	
TANNOUDJI		Physique atomique	DAO	Biologie végétale
TAVERNIER		Physique CPEM		

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Novembre 1967

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T	Biologie végétale	MALGRANGE	
JACQUINOT P.	T	Optique		B. T Mathématiques
GUINIER A.	T	Electricité & physique des solides	CORABOEUF E.	T Physiologie animale
GRIVET P.	T	Electronique	FRIEDEL J.	T Physique des solides
BLANC-			CHEVAUGEON	
LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire		J. T Cryptogamie
L'HERITIER P.	T	Génétique des virus	MEYER P.	T Physique théorique & atomique
LEMEE G.	T	Ecologie végétale	LEHMANN P.	T Accélérateur linéaire
MOYSE A.	T	Physiologie végétale	CHABBAL R.	T Physique propédeutique
DODE M.	T	Chimie thermodynamique	DELCROIX J.M.	T Physique des plasmas
DENY J.	T	Mathématiques	CERF J.	T Mathématiques
RIVIERE A.	T	Géologie générale & sédimen- tologie	D'ESPAGNAT B.	T Physique théorique
MICHEL A.	T	Chimie minérale	SCHAEFFER P.	T Microbiologie
MAY R.	T	Anatomie comparée	DE GENNES P.	T Physique des solides
DELANGE H.	T	Mathématiques	Mme MARTY N.	Physique propédeutique
CHAPELLE J.	T	Physique expérimentale	GOURDIN M.	Physique théorique
LACOMBE P.	T	Métallurgie	PEREZ-Y-	
BENOIT P.	T	Physiologie générale	JORBA	Physique propédeutique
GUINOCHET J.	T	Biologie végétale SPCN	GORENFLOT E.	Biologie végétale SPCN
NERON A.	T	Mathématiques	RIOU M.	Physique nucléaire
NOZERAN R.	T	Botanique approfondie	BROUSSE R.	Géologie S P C N
CASTAING R.	T	Thermodynamique	LIORET C.	Physiologie végétale
ELLENBER-			CLAUSER H.	Chimie biologique
GER F.	T	Géologie structurale	JANCOVICI B.	Physique atomique
LEDERER E.	T	Chimie biologique	LURCAT J.	Physique prnpédeutique
RIZET J.	T	Génétique	LE BERRE J.	Entomologie
LENDER T.	T	Biologie animale SPCN	LAVOREL J.	Biophysique
POITOU G.	T	Mathématiques	PERIO P.	Physique propédeutique
FREON P.	T	Chimie organique	FETIZON M.	Stéréochimie
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique	CHEMLA M.	Chimie des isotopes
BRUNN Jan	T	Géologie historique	MAZIERES C.	Chimie SPCN
JEAN M.	T	Physique nucléaire	VII.KAS M.	Chimie C P E M
BERGERARD J.	T	Zoologie	BLANDIN A.	Physique des solides
ROGER J.	T	Paléontologie	BRUN G.	Génétique
LEFORT M.	T	Chimie nucléaire	MERCOUROFF	Physique agrégation
LAGARRIGUE			ANDRE J.	Microscopie électronique
A.	T	Physique des hautes énergies	CHEVALLIER F.	Physiologie animale
JULLIEN J.	T	Chimie structurale organique	Mlle MARCOU	Biologie cellulaire C P E M
ARNULF A.	T	Optique	BOURDU R.	Physiologie végétale
ROUAULT M.	T	Diffraction électronique	BERKALOFF A.	Biologie animale CPEM
MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée	Mlle LEFORT M.	Biologie cellulaire CPEM
MAZET R.	T	Mécanique générale	Mme LAMBERT	Physique C P E M
DAVID Serge	T	Chimie agrégation	BIZOT J.C	Physique M P C
GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles	GUIRAUD J.P	Mécanique
LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre	LABOUESSE B.	Chimie SPCN
KOORGANOFF	T	Astronomie		
ARNOULT P.	T	Physique électronique		
KAHANE J.P	T	Mathématiques		
BROCHARD J.	T	Physique propédeutique		
Mme ROIZEN	T	Physique C P E M		
BERTEIN F.	T	Electronique		



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549028_0026

REMERCIEMENTS

Je prie Monsieur le Professeur Paul LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, de bien vouloir agréer l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accepté dans son laboratoire et pour la direction scientifique dont il m'a continuellement fait bénéficier au cours de mon séjour en France.

Je remercie également Monsieur le Professeur A. MICHEL de l'honneur qu'il me fait en voulant bien présider le jury de ma thèse.

J'exprime ma vive reconnaissance à Monsieur le Professeur L.H. KEYS de l'Université de New South Wales qui m'a donné, au cours de son année sabbatique passée au laboratoire, à la fois les idées directrices de cette thèse et des indications extrêmement utiles sur le plan expérimental.

Qu'il me soit permis de remercier Monsieur Gérard BERANGER qui a orienté mes travaux en me donnant les conseils précieux, et m'a prodigué ses encouragements.

Je remercie très sincèrement Monsieur Bernard de GELAS qui a très efficacement guidé mes expériences et m'a donné l'aide constante et les suggestions précieuses pour la réalisation de cette thèse. Je tiens à la remercier et à dire combien j'ai apprécié la façon dont j'ai été dirigé.

Je remercie Monsieur WYON, Chef de Travaux à l'Ecole des Mines de Paris pour ses fructueux conseils.

Je suis très heureux de remercier toute l'équipe du Centre de Recherches Métallurgiques, en particulier MM. BOISOT, FRADE, PENELLE, DORNELAS et BOCQUET pour leurs précieux conseils.

J'exprime ma reconnaissance au Ministère des Affaires Etrangères, ainsi qu'au Ministère de l'Education Nationale pour leur aide matérielle qui a permis mon stage en France.

Je tiens aussi à remercier Monsieur le Professeur J. MORIYAMA, Professeur à la Faculté des Sciences de Kyoto, qui a bien voulu autoriser et encourager mes études en France.

J'exprime enfin toute ma gratitude pour l'amabilité que tout le monde a manifesté à mon égard pendant mon séjour en France.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
 CHAPITRE I - La méthode thermogravimétrique d'étude de l'oxydation appliquée au cas particulier du zirconium	
1 - 1 - Généralités sur l'oxydation des métaux	2
1 - 2 - Choix de la thermogravimétrie pour l'étude cinétique de l'oxydation du zirconium	4
1 - 3 - Choix des conditions expérimentales dans le cas particulier du zirconium	4
1 - 3 - 1 - Les caractéristiques structurales du zirconium et de la zircone	4
1 - 3 - 2 - Influence de la température	7
1 - 3 - 3 - Influence de la pression d'oxygène	8
1 - 3 - 4 - Mode de préparation des échantillons	8
1 - 3 - 5 - Influence de la pureté du gaz	9
1 - 4 - Choix et réalisation d'une thermobalance type Mc BAIN	9
 CHAPITRE II - Etude cinétique d'oxydation du zirconium	
2 - 1 - Préparation des échantillons	12
2 - 2 - Oxydation du zirconium en phase	12
2 - 2 - 1 - Résultats expérimentaux	12
2 - 2 - 2 - Diffusion d'oxygène dans le zirconium α	14
2 - 2 - 3 - Modèle électrochimique de l'oxydation du zirconium	16
2 - 2 - 4 - Ecart à la loi parabolique pendant une certaine période au début de l'oxydation du zirconium	20
2 - 3 - Oxydation du zirconium en phase β	22
2 - 3 - 1 - Résultats expérimentaux	22
2 - 3 - 2 - Diffusion d'oxygène dans le zirconium β	24
2 - 4 - Influence de la grosseur des grains sur la cinétique d'oxydation du zirconium	26
2 - 4 - 1 - Préparation de gros cristaux du zirconium	26
2 - 4 - 2 - Oxydation de gros grains du zirconium	29
2 - 5 - Influence de l'hydrogène sur la cinétique de l'oxydation du zirconium ..	30
2 - 6 - Conclusions	31
 CHAPITRE III - L'oxydation des alliages zirconium-oxygène	
3 - 1 - Etudes antérieures	32
3 - 2 - Préparation des alliages zirconium-oxygène	32
3 - 3 - Oxydation des alliages zirconium-oxygène	34
3 - 3 - 1 - Résultats expérimentaux	34
3 - 3 - 2 - Diffusion de l'oxygène dans les alliages zirconium-oxygène	37

	Pages
3 - 3 - 3 - Interprétation des résultats et discussions	38
3 - 4 - Le phénomène du "breakaway" au cours de l'oxydation du zirconium	39
CONCLUSIONS GENERALES	41

INTRODUCTION

Le zirconium est actuellement un des matériaux de gainage des éléments combustibles employés dans les réacteurs nucléaires, son avantage particulier provenant de sa très faible section de capture des neutrons thermiques. Cette utilisation exige une résistance satisfaisante à la corrosion à haute température.

Dans cette optique, le comportement du zirconium à l'oxydation à température élevée a fait l'objet d'un grand nombre d'investigations tant sur le plan théorique que sur le plan technologique.

L'oxydation du zirconium α par l'air ou l'oxygène à haute température conduit à la formation de films de zircone noire qui se distingue de la zircone stoechiométrique blanche ZrO_2 en particulier par l'existence de lacunes anioniques. Ce film d'oxyde croît en fonction du temps et peut être considéré comme protecteur vis-à-vis de l'oxydation.

Cependant, simultanément à la formation de couches d'oxyde, on observe toujours une certaine dissolution de l'oxygène dans le métal. Par conséquent, l'oxydation du zirconium peut se décrire comme une compétition entre la formation d'une couche d'oxyde et la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent. Pour les longues durées d'oxydation un phénomène supplémentaire se produit, la couche d'oxyde perd son caractère protecteur par "desquamation" et devient blanche. C'est ce qu'on appelle le phénomène du "breakaway".

Ce travail a été entrepris en vue de préciser à la fois certaines caractéristiques cinétiques de l'oxydation du zirconium et l'influence de certains facteurs tels que la taille de grains du métal et la teneur en oxygène dans le métal de départ. Nous avons utilisé principalement la méthode thermogravimétrique d'étude de l'oxydation.

Notre étude a été orientée suivant diverses directions de recherches, qui correspondent aux chapitres de notre thèse:

Chapitre 1 : La méthode thermogravimétrique d'étude cinétique de l'oxydation appliquée au cas particulier du zirconium.

Chapitre 2 : Etude cinétique de l'oxydation du zirconium.

Chapitre 3 : Etude cinétique de l'oxydation des alliages zirconium-oxygène.

La méthode thermogravimétrique a été utilisée pour étudier les réactions d'oxydation du zirconium. Cette méthode consiste à mesurer l'augmentation de poids d'un échantillon en fonction du temps d'oxydation.

Avant d'analyser ce comportement du zirconium à l'oxydation, il nous a paru indispensable de rappeler certains modèles théoriques en vue d'aboutir à une connaissance approfondie, d'une part des caractéristiques des phases susceptibles d'apparaître au cours de l'oxydation telles que l'oxyde du zirconium et les solutions solides zirconium-oxygène et d'autre part de l'influence éventuelle de certaines conditions expérimentales dans le cas particulier du zirconium.

Le premier chapitre est donc en quelque sorte consacré à une définition détaillée des divers paramètres du problème.

Le premier chapitre est donc en quelque sorte consacré à une définition détaillée des divers paramètres du problème.

Le deuxième chapitre traite du problème du comportement du zirconium pur à l'oxydation à température élevée : les principaux points traités seront les suivants :

- cinétique d'oxydation du zirconium α ,
- cinétique d'oxydation du zirconium β ,
- cinétique d'oxydation de zirconium à gros grains,
- l'influence de l'hydrogène sur la cinétique d'oxydation du zirconium.

Nous avons étudié de manière précise la cinétique d'oxydation du zirconium, en conditions isothermes, sous oxygène à la pression atmosphérique dans l'intervalle de température 450°-1050°C en accordant une attention particulière à l'influence de certains facteurs tels que la taille de grains et la présence d'hydrogène dans le métal.

Le troisième chapitre porte sur l'étude de l'oxydation des alliages zirconium-oxygène. Etant donné que, simultanément à la formation de

la couche d'oxyde, une certaine quantité d'oxygène se dissout à l'état interstitiel dans le métal, nous avons été amenés à aborder l'étude de l'influence de l'oxygène initialement présent dans la métal, tant sur la cinétique globale d'oxydation que sur le phénomène particulier de

la dissolution de l'oxygène dans le métal au cours de l'oxydation. Nous avons pu également apporter certains éléments de discussion sur l'origine du phénomène de "breakaway" de la couche d'oxyde au cours de l'oxydation du zirconium.

CHAPITRE I

La méthode thermogravimétrique d'étude de l'oxydation appliquée au cas particulier du zirconium

1 - 1 - Généralité sur l'oxydation des métaux

L'oxydation d'un métal est une réaction chimique entre ce métal et un corps oxydant qui est souvent considéré à l'état gazeux, mais peut être aussi à l'état liquide ou solide. Elle se présente comme un problème essentiellement cinétique, bien que des équilibres puissent intervenir dans une certaine mesure.

Dans le cas qui nous intéresse ici de la réaction métal-gaz oxydant, on observe en général la formation d'un oxyde comme produit de réaction. Cependant, et de manière tout-à-fait générale on observe également une certaine dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent à la couche d'oxyde. Dans certains cas, ce phénomène est peu important par rapport à la formation de l'oxyde (par exemple Na, Mg), mais pour les métaux des groupes I V A et V A, cette dissolution d'oxygène est importante, peut entraîner des modifications dans les propriétés du métal, ou l'adhérence de l'oxyde sur le métal et peut même constituer le processus déterminant de réaction d'oxydation. Pour de tels métaux, le processus d'oxydation peut être décrit comme une compétition entre la formation d'une couche d'oxyde et la dissolution de l'oxygène dans le métal. L'importance de ces deux facteurs variera en fonction des conditions de température et de pression d'oxygène. A faible température et pression atmosphérique, la dissolution de l'oxygène dans le métal pourra être considérée comme négligeable, tandis que, à haute température et sous pression réduite, la

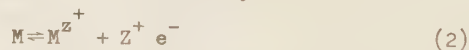
formation d'une couche d'oxyde pourra être totalement évitée.

Le mécanisme de l'oxydation des métaux a été quantitativement étudié par WAGNER (1) sur des bases électrochimiques.

La réaction à l'interface oxygène-oxyde peut s'exprimer :



et de même à l'interface oxyde-métal :



où X est l'oxydant, Z^+ et Z^- la valence du métal et de l'oxydant respectivement, e la masse de l'électron et M le métal. La force permettant la migration des ions et des électrons est la somme des gradients de potentiel chimique de chaque espèce et du champ électrique créé par la charge d'espace due à la différence de concentration des électrons. Dans ces conditions, le flux de particules d'espèce i (L'indice respectif du cation, de l'anion et de l'électron) par unité de surface dans la direction d'abscisse X peut s'écrire en supposant que la vitesse de migration des ions et des électrons sont indépendants:

$$J_i = -B_i \left[\frac{d\mu_i}{dx} + Z_i e \frac{dE}{dx} \right] \quad (3)$$

B_i étant la mobilité de l'espèce i , μ_i le potentiel chimique, E le champ électrique, Z_i la valence de l'espèce i et e la charge élémentaire.

L'expression (3) permet de calculer le flux total d'équivalents dans la direction de

l'interface oxydant - oxyde.

$$J \text{ (total d'équivalents)} = \frac{|Z^+| |J^+| + |Z^-| |J^-|}{e^z |Z^-|} = \frac{\sigma(t^+ + t^-) t_e}{e^z |Z^-|} \frac{d\mu_x}{x} \quad (4)$$

où σ est la conductivité électrique de l'oxyde et t le nombre de transport de chaque espèce. En intégrant l'équation (4) et en divisant par l'épaisseur de la couche d'oxyde, WAGNER a obtenu une expression donnant le nombre d'équivalents par unité de surface et par unité du temps :

$$\frac{d n}{d t} = \frac{K_r}{\xi} \quad (5)$$

$$\text{où } K_r = \frac{1}{e^z} \int_{\mu_x(m)}^{\mu_x(s)} \frac{(t^+ + t^-) t_e}{|Z^-|} d\mu_x$$

$\mu_x^{(s)}$ et $\mu_x^{(m)}$ étant les potentiels chimiques aux interfaces oxydant-oxyde et métal-oxyde respectivement. La relation (5) donnerait donc une expression parabolique de la croissance de la couche d'oxyde :

$$\xi^2 = K'_r t \quad (6)$$

où K'_r est la "constante rationnelle" de vitesse d'oxydation dépendant de la conductivité électrique de l'oxyde formé sur le métal, des nombres de transport de chaque espèce et de la différence de potentiel chimique aux deux interfaces. Ce raisonnement indique que la croissance de la couche d'oxyde obéit à une loi parabolique à condition que K_r soit constante.

Dans le cas des métaux, tels que le zirconium et le titane, le processus de dissolution de l'oxygène dans le réseau métallique peut être considéré comme un des facteurs importants de l'oxydation en raison de la grande solubilité interstitielle de l'oxygène dans le réseau du zirconium α .

Le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal peut être traité de manière mathématique (1) Lorsqu'on résout les équations correspondant à la loi de FICK en supposant que la concentration d'oxygène dans le

métal à l'interface oxyde-métal est constante au cours du processus d'oxydation, et que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal est constant (fig.1); la concentration de

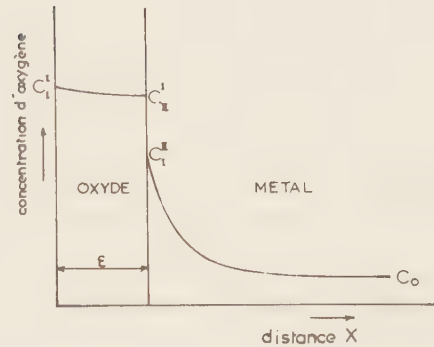


Fig. 1 - Schéma représentant l'oxydation du zirconium en phase α .

l'oxygène à la distance X de pénétration à partir de l'interface qu temps t_1 où l'épaisseur de la couche d'oxyde est ξ serait donné par la relation :

$$C = C_0 + B \left[1 - \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{D_2 t}} \right] \quad (7)$$

$$\text{avec } B = \frac{C_1^2 - C_0^2}{1 - \operatorname{erf} \frac{\xi}{2\sqrt{D_2 t_1}}}$$

où D_2 est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal.

Si on suppose que l'épaisseur de la couche d'oxyde peut s'écrire sous une formule parabolique (1):

$$\xi = 2\gamma \sqrt{D_1 t} \quad (8)$$

où D_1 est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et γ est une constante, la quantité d'oxygène dans le métal est donnée par l'intégration de la relation (7) :

$$M_m = \frac{2(C_0 - C_1^2) \sqrt{D_2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-\gamma^2 \varphi) - \gamma \sqrt{\varphi} \operatorname{erf} \gamma \sqrt{\varphi} \right] \sqrt{t}}{\operatorname{erf} C \gamma \sqrt{\varphi}} \quad (9)$$

$$\text{avec } \xi = \gamma 2 \sqrt{D_1 t} \\ \varphi = D_1 / D_2$$

La relation (9) montre que la dissolution d'oxygène dans le métal obéit à une loi parabolique.

On peut obtenir la quantité totale d'oxygène ayant diffusé dans l'échantillon par unité de surface à partir des relations (8) et (9) :

$$M = [K \text{ oxyde} + K \text{ métal}] \sqrt{t} \quad (10)$$

où K oxyde et K métal représentent les constantes dans la relation parabolique pour la croissance de la couche d'oxyde et la dissolution de l'oxygène dans le métal respectivement.

L'expression (10) donne une loi parabolique de l'oxydation :

$$M^2 = K t \quad (11)$$

où K est une constante de vitesse de l'oxydation.

1-2- Choix de la méthode thermogravimétrique pour l'étude cinétique de l'oxydation du zirconium

La méthode thermogravimétrique d'étude de l'oxydation des métaux consiste à mesurer la quantité d'oxygène fixée par l'échantillon en fonction du temps d'oxydation. Cette étude thermogravimétrique peut être complétée par d'autres méthodes: mesures d'épaisseur de la couche d'oxyde, mesures des variations de microdureté du métal en fonction de la pénétration de l'oxygène et même dosages de l'oxygène dans le métal par réactions nucléaires (2).

Cette étude thermogravimétrique dans le cas particulier du zirconium a été entreprise par plusieurs auteurs qui ont donné des résultats plus ou moins concordants. BERANGER (3), DEBUIGNE (4), PEMSLER (5), et SMELTZER (6) ont trouvé que la cinétique de l'oxydation du zirconium était quasi-parabolique, c'est-à-dire qu'elle présente une certaine déviation par rapport à la cinétique parabolique, prévue par la théorie précédente pour le domaine de température 550° - 850° C. D'autres auteurs comme ÖSTHAGEN (7), BELLE et MALLET (8) et GULBRANSEN (9) ont trouvé que la cinétique de l'oxydation du zirconium obéirait à une loi cubique dans le même domaine de température.

Ceci indiquerait qu'il est difficile de bien définir la cinétique de l'oxydation du zirconium. Nous avons donc repris cette étude

pour examiner de manière plus approfondie le comportement du zirconium à l'oxydation par la méthode thermogravimétrique, ce qui permettra de vérifier si la cinétique expérimentalement observée correspond à la théorie proposée par WAGNER.

De plus, nous avons effectué un examen aussi complet que possible des divers facteurs susceptibles d'avoir une influence sur ces mesures thermogravimétriques, tels que en particulier l'état structural, la teneur en oxygène du métal de départ, la pureté du gaz utilisé.

Cette étude thermogravimétrique constitue en effet une étape essentielle de l'étude raisonnée de l'oxydation du zirconium, comme de l'oxydation des métaux en général, et fournit les bases indispensables pour l'interprétation des résultats fournis par les diverses méthodes d'étude des produits de la réaction d'oxydation telles que l'analyse radiocristallographique, les examens à la microsonde électronique de Castaing ou la microscopie électronique.

1 - 3 - Choix des conditions expérimentales dans le cas particulier du zirconium

Avant d'aborder l'étude cinétique de l'oxydation du zirconium, il nous paraît indispensable de rappeler la nature de l'oxyde et du métal ainsi que certains facteurs contrôlant le comportement du zirconium à l'oxydation. Nous présenterons donc le diagramme d'équilibres zirconium-oxygène permettant d'interpréter les phases susceptibles d'apparaître lorsque les conditions d'équilibres sont établies au cours de l'oxydation. Nous discutons ensuite des conditions expérimentales en tenant compte de plusieurs facteurs susceptibles de jouer un rôle important au cours de l'oxydation du zirconium.

1 - 3 - 1 Les caractéristiques structurales du zirconium et de la zircone

a) Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène

La figure 2 représente le diagramme d'équilibre zirconium-oxygène. Le zirconium possède deux variétés allotropiques : le zirconium de structure hexagonale compacte,

stable à température inférieure à 862°C et le zirconium β de structure cubique centrée, stable à température supérieure à 862°C . La transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ est de type martensitique (10).

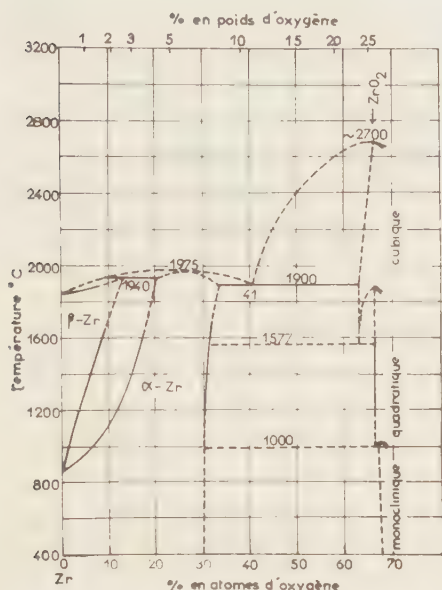


Fig. 2 - Diagramme d'équilibre zirconium-oxygène.

Les solutions solides zirconium α - oxygène se présentent comme des solutions solides d'insertion, les atomes d'oxygène occupant les sites octaédriques de la structure hexagonale compacte. Le diagramme d'équilibre montre que l'oxygène stabilise la phase α , sa solubilité maximale étant de 29 atomes % correspondant à l'équilibre avec la zirconite non-stoechiométrique.

Le mode de distribution des atomes d'oxygène dans les solutions solides Zr-O a été étudiée particulièrement par DEBUIGNE (11) et ÖSTBERG (12). Ils suggèrent l'existence d'une solution solide complètement ordonnée pour la composition Zr_3O_8 .

L'oxyde ZrO_2 présente plusieurs variétés allotropiques :

- une variété monoclinique stable au-dessous de 1100°C environ. Sa structure ressemble à celle du réseau de la fluorine, mais ce réseau étant déformé (13).
- une variété quadratique stable dans le domaine de température $1100^{\circ}\text{--}1900^{\circ}\text{C}$

environ.

- une variété cubique stable au-dessus de 1900°C environ jusqu'à la température de fusion ($\approx 2700^{\circ}\text{C}$).

La transformation monoclinique $\rightleftharpoons$ quadratique est de type martensitique.

Le diagramme d'équilibre de GEBHARDT (14) suggère l'existence de 3 domaines de zirconite non-stoechiométrique qui correspondraient aux trois variétés - monoclinique, quadratique et cubique. La zirconite stoechiométrique blanche ZrO_2 se distingue de la zirconite non-stoechiométrique noire ZrO_{2-x} en particulier par l'existence des lacunes anioniques.

b) Etude d'une zirconite noire préparée synthétiquement

Un certain nombre d'auteurs comme DOUGLASS (15), HAUFFE (16), WALLWORK (17) etc, ont déjà apporté des résultats importants sur les propriétés de la zirconite noire. Nous avons nous mêmes procédé à l'étude d'une zirconite préparée synthétiquement, ce qui nous a permis notamment de préciser les conditions de stabilité de la zirconite en présence de zirconium, c'est-à-dire de contribuer à la connaissance des propriétés de la zirconite en relation avec l'oxydation du zirconium.

La zirconite noire non-stoechiométrique a été préparée au four à bombardement électronique par fusion de zirconite blanche frittée en utilisant une puissance de 20 kW sous un vide de $5\text{--}10^{-6}$ torr, dans un creuset de cuivre refroidi par l'eau.

La surface des boutons de la zirconite ainsi obtenue est parfaitement noire ce qui suggère la formation d'une zirconite non-stoechiométrique due à une diminution de la teneur en oxygène de la zirconite initialement blanche à haute température.

Une section micrographique de ces boutons (Fig. 3), polis au diamant (1μ) montre la structure interne des boutons. Celle-ci est caractérisée :

- par un réseau de joints de grains apparaissant en clair sur un fond sombre constitué soit de phase quadratique, soit de phase monoclinique stable à 20°C .

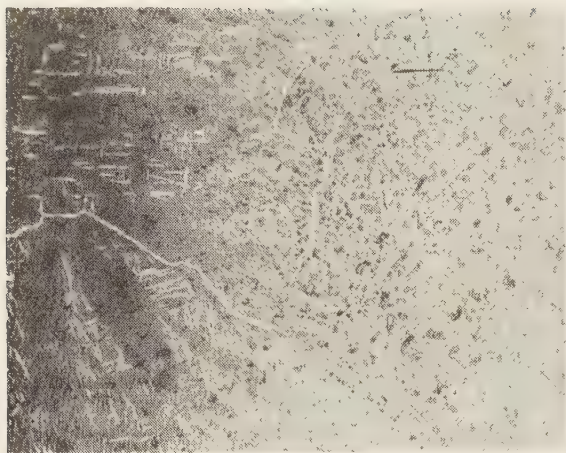


Fig. 3 - Section micrographique d'un bouton de zircone noire préparé par fusion au four à bombardement électronique.

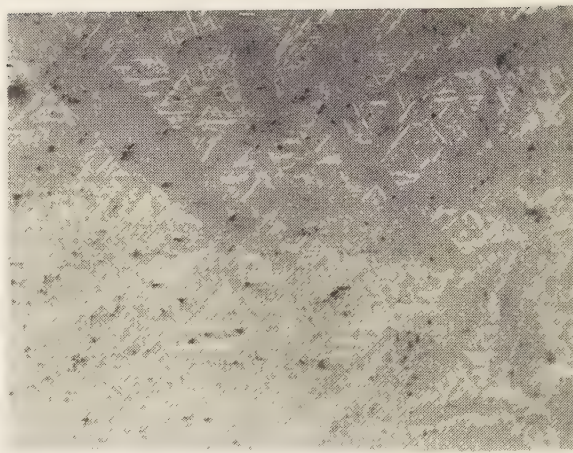


Fig. 4 - Section micrographique d'un bouton de zircone noire montrant des plages lenticulaires et une structure de Widmanstätten.

- par des plages de forme lenticulaire de teinte uniformément noire entre lesquelles apparaissent des plages biphasées ayant soit le faciès d'une structure lamellaire d'eutectique ou d'eutectoïde (Fig.4), soit l'aspect caractéristique d'une structure de précipitation de type Widmanstätten. Dans ces dernières plages, il semble en effet qu'on ait affaire à une phase précipitée sous forme de plaquettes orientées suivant des directions cristallographiquement bien définies. Ces directions sont au nombre maximum de trois, ce qui laisse penser qu'il s'agit de plans cristallographiques d'indices simples. Ces plans ont depuis été identifiés comme étant des plans (111) et (11 $\bar{1}$) (18).

L'identification des phases a été réalisée au moyen de la microsonde de CASTAING, des rayons X et de la dilatométrie. Les résultats sont les suivants :

- La mesure de la teneur en zirconium dans les diverses phases par la microsonde de CASTAING a révélé que les zones lenticulaires exemptes de précipités clairs et du réseau blanc de joints de grains correspond à celle de la solution saturée d'oxygène dans le zirconium (soit 29% atomes d'oxygène).

- Nous avons enregistré sur film photographique à l'aide d'une chambre circulaire le diagramme de Debye-Scherrer donné par une poudre obtenue après broyage d'une partie d'un bouton de zircone. Nous avons obtenu des raies correspondant respectivement à la structure monoclinique de la zircone, à la solution solide zirconium-oxygène à 29 at % et au nitru de zirconium ZrN .
- Nous avons enregistré le diagramme obtenu à l'aide d'un montage goniométrique avec compteur, sur une surface plane et brute de préparation d'un bouton en utilisant le rayonnement monochromatique K du cuivre. Les différents raies obtenues correspondaient uniquement à la structure monoclinique de la zircone.
- Nous avons effectué l'enregistrement de la courbe dilatométrique d'une barre de zircone prélevé dans un des boutons préparés. On peut noter la transformation monoclinique $\rightarrow$ quadratique vers 1150°C au chauffage et la transformation inverse quadratique $\rightarrow$ monoclinique vers 1050°C au refroidissement (Fig. 5).

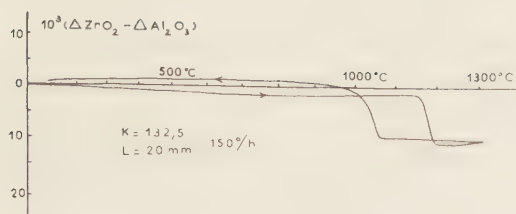


Fig. 5 - Courbe dilatométrique de chauffage et de refroidissement d'un barreau de zirconium extrait d'un bouton de zirconium fondue par bombardement électronique.

La mesure de l'écart à la stoechiométrie de la zircone noire a été réalisée par gravimétrie sur un échantillon oxydé à haute température en attribuant la prise de poids au remplissage par l'oxygène des lacunes anioniques. Afin qu'une telle détermination soit valable, il était nécessaire d'éliminer la précipitation métallique présente dans les joints de grains et au sein de la matrice de la zircone étudiée. Ceci a été réalisé par attaque en milieu fluonitrique de la zircone finement broyée. Après rinçage et dessiccation, la poudre de zircone obtenue a été oxydée à 800°C sous oxygène à la pression atmosphérique. Cette méthode a donné la formule $ZrO_{1,95 \pm 0,01}$, soit 66.1% atomes d'oxygène pour l'oxyde sous stoechiométrie noir. Cette valeur de l'écart à la stoechiométrie de la zircone noire a été comparée avec celles indiquées par d'autres auteurs (tableau 1).

TABLEAU 1

Compositions	Auteurs
Zr $O_{1,994}$	DOUGLASS (15)
Zr $O_{1,97}$	ARONSON (19)
Zr $O_{1,96-1,98}$	LIVAGE et MAZIERES (20)
Zr $O_{1,975}$	GEBHARDT (14)
Zr $O_{1,95 \pm 0,01}$	Cette étude

1 - 3 - 2 - Température

Du point de vue de la mécanique statistique, l'inférence de la température sur la

cinétique d'oxydation peut être exprimée par une formule correspondant à la loi d'ARRHENIUS :

$$K = K_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (12)$$

où K est la constante de vitesse d'oxydation dans l'expression $m^2 = K t$, K_0 une constante, Q l'énergie d'activation de la réaction d'oxydation, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue.

On peut s'attendre à ce que la cinétique d'oxydation du zirconium change aux points de transformation de phases de l'oxyde et du métal indiqués par le diagramme d'équilibre zirconium-oxygène. Par conséquent, nous envisagerons l'oxydation du zirconium en phase α et en phase β .

L'influence de la transformation de la zircone sur la cinétique d'oxydation du zirconium sera évoquée dans les cas de l'oxydation en phase β .

Le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal peut être traité comme un phénomène de diffusion dont le coefficient serait de la forme :

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{RT} \right) \quad (13)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal, D_0 une constante, Q l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le métal.

La dissolution de l'oxygène dans le métal peut se faire soit par diffusion en volume, soit par diffusion intergranulaire, les deux processus pouvant dépendre de la température de manière différente. Donc, dans le cas particulier du zirconium, ce mode de dissolution pourrait être influencé par la température comme ceci a été suggéré par BERANGER (3) : la diffusion intergranulaire serait importante aux températures inférieures à 650°C.

La formation de couche d'oxyde doit être considérée en parallèle avec le phénomène de dissolution d'oxygène dans le métal, car dans le cas de l'oxydation du zirconium, le processus d'oxydation peut être décrit comme une compétition entre la formation d'une couche d'oxyde et la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent : les traitements théoriques que nous

utiliserons tiennent compte de la simultanéité des deux processus.

Dans le cas du zirconium, il faut de plus envisager un autre phénomène succédant à une première période d'oxydation où la couche d'oxyde noire est compacte et adhérente. On assiste à un changement de la loi cinétique d'oxydation qui devient approximativement linéaire. Ce changement peut être associé à une modification de structure de la couche d'oxyde qui devient blanche et perd son adhérence : c'est le phénomène de desquamation ("breakaway").

En général, l'apparition du "breakaway" dépend essentiellement de la température : la desquamation de la couche d'oxyde intervient d'autant plus tôt que la température est plus élevée. Cette transition peut être associée à une épaisseur critique de l'oxyde (21).

1 - 3 - 3 - Pression d'oxygène

On peut dire d'une façon générale que si la réaction à l'interface oxygène-oxyde détermine la vitesse de l'oxydation, cette dernière variera en fonction de la pression d'oxygène. Par contre, si le processus de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde contrôle la vitesse d'oxydation, la situation est différente : l'oxydation du zirconium pourrait alors correspondre au cas où le film d'oxyde à l'interface oxygène-oxyde serait en équilibre quelle que soit la pression d'oxygène et l'oxydation se poursuivrait sous la dépendance des conditions d'équilibre à l'interface métal-oxyde.

KOFSTAD (22), VEST (23) et DOUGLASS et WAGNER (24) ont effectué une étude des défauts structuraux de la zircone massive en fonction de la pression partielle d'oxygène. Ces études qualitatives indiquent que dans le domaine de température 1027° - 1177°C , la zircone est un conducteur de type n pour les pressions partielles d'oxygène $\text{Po}_2 < 10^{-8}$ atm, et de type P pour $\text{Po}_2 > 10^{-8}$ atm, et que dans le domaine de température inférieure à 980°C , la zircone est un conducteur de type n pour $\text{Po}_2 < 10^{-8}$ atm et $\text{Po}_2 > 10^{-3}$ atm, et de type P pour $10^{-8} < \text{Po}_2 < 10^{-3}$ atm.

Ceci met en évidence la complexité du

comportement de la zircone en fonction de la pression d'oxygène. Nous avons donc choisi la pression atmosphérique d'oxygène pour cette étude cinétique de l'oxydation du zirconium avant d'étudier les cinétiques d'oxygène du zirconium sous pression réduite.

Il faut noter également l'importance de la pression d'oxygène sur les mécanismes de germination de l'oxyde, ce qui a été montré par BERANGER (3). Il a observé la germination préférentielle de l'oxyde aux joints de grains à 800°C sous une pression d'oxygène de $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg pendant la période initiale d'oxydation.

1 - 3 - 4 - Mode de préparation des échantillons

HUSSEY et SMELTZER (25) ont observé que la vitesse d'oxydation dépend de la préparation de surface des échantillons. Un échantillon poli chimiquement s'oxyde moins vite qu'un échantillon abrasé sur un papier abrasif. De plus, il a noté également l'influence des traitements thermiques antérieurs à l'oxydation. Ils ont montré qu'un recuit sous vide avant l'essai d'oxydation pouvait modifier d'une manière significative la cinétique d'oxydation ; en particulier ils ont constaté que les gains de poids, pour des durées identiques d'oxydation inférieures à 150 heures, étaient supérieurs pour des échantillons polis chimiquement et recuits que pour des échantillons oxydés directement sans recuit après polissage chimique. Ceci pourrait expliquer que les résultats obtenus sur la cinétique d'oxydation du zirconium par plusieurs auteurs sont plus ou moins différents.

La pureté du métal est un facteur susceptible d'avoir une grande influence sur la cinétique d'oxydation comme ceci a été montré par de nombreux auteurs. En particulier le carbone, l'hydrogène et l'oxygène semblent avoir les effets les plus marqués.

Il faut noter que la géométrie et l'état structural de l'échantillon sont des facteurs qui peuvent influencer sur la cinétique d'oxydation. PEMSLER (26) a observé l'anisotropie de l'oxydation du zirconium, en indiquant que le plan $\{11\bar{2}0\}$ s'oxyde plus vite que les autres plans, et que le plan $\{10\bar{1}0\}$ s'oxyde relativement lentement.

De plus, la taille de grains du métal peut être un des facteurs susceptibles d'avoir une influence sur les contributions respectives des processus de diffusion inter et transgranulaire au cours de l'oxydation des métaux comme ceci a été rapporté dans le cas particulier du zirconium par BERRANGER (3) qui a suggéré que la diffusion intergranulaire d'oxygène serait prépondérante aux températures inférieures à 650°C.

1 - 3 - 5 - Pureté du gaz

La nature de l'atmosphère gazeuse est un facteur important, particulièrement en ce qui concerne la présence de l'azote et de la vapeur d'eau. Les vitesses d'oxydation dans l'oxygène sont accélérées par la présence de vapeur d'eau, même en petite quantité (27).

1 - 4 - Choix et réalisation d'une thermobalance type Mac-Bain

Nous avons pensé qu'il était intéressant de reprendre et d'approfondir l'étude de la cinétique d'oxydation du zirconium avec une précision aussi grande que possible, afin de permettre d'améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu par rapport aux résultats actuellement acquis à l'aide de méthodes de thermogravimétrie continue. Les mesures réalisées de cette manière dans le cas de l'oxydation du zirconium correspondent à des précisions absolues de l'ordre de 0,1 mg et il est possible de penser que celles-ci sont insuffisantes pour conclure de manière certaine sur la nature des lois cinétiques effectivement suivies au cours de l'oxydation. En particulier, les phénomènes se produisant pendant les premiers stades de l'oxydation, méritent une étude attentive en raison des déviations qu'ils peuvent introduire dans les lois cinétiques expérimentalement observées.

La thermobalance type ADAMEL ou UGINE-EYRAUD (sensibilité 0,1 mg environ) semblait donc présenter une précision absolue insuffisante pour nos essais. Par contre la précision des thermobalances de CAHN ou de GULBRANSEN (10^{-3} à 10^{-4} mg) paraissait dépasser l'ordre de grandeur nécessaire, la reproductibilité des expériences privant une telle précision de tout intérêt pra-

tique. De plus, ces thermobalances sont d'une mise au point délicate que nous pouvions difficilement envisager pendant la durée relativement réduite de notre séjour en France. En définitive, nous avons finalement retenu le principe de la thermobalance type Mac-Bain à la fois en raison de sa simplicité de construction et de sa bonne précision de mesure (0,01 mg) qui correspondait à l'amélioration souhaitée. Nous avons ainsi procédé à la réalisation d'une thermobalance type Mac-Bain, conçue pour fonctionner sous pression atmosphérique ce qui représente une innovation par rapport aux autres thermobalances de ce type généralement construites pour fonctionner sous pression réduite.

Le principe de cette thermobalance consiste à mesurer l'augmentation de poids d'un échantillon par l'intermédiaire de la mesure de l'allongement subi par un ressort. La mesure de l'allongement du ressort se fait en repérant le déplacement d'un repère fixe, qui se déplace en même temps que l'échantillon à l'aide d'un cathétomètre optique. La précision des mesures dépend essentiellement de la sensibilité du ressort et du cathétomètre.

Suivant la précision désirée, nous avons construit une thermobalance type Mac-Bain dans le but d'étudier la cinétique d'oxydation du zirconium. Le schéma général de cette thermobalance est indiqué sur la figure 6.

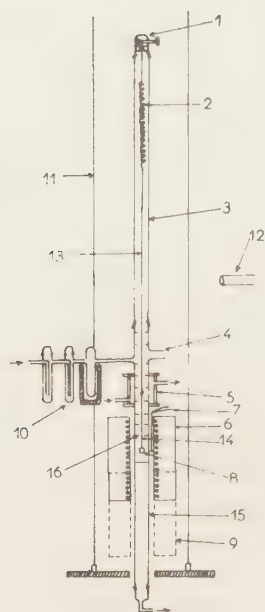
En raison de l'importance du ressort pour la précision des mesures, il a été préparé à partir du fil d'alliage Ni - Span - C Alloy 902 (Huntington Alloy Products Divisions) dont le coefficient de température du module d'élasticité est voisin de zéro. Le fil a été enroulé autour d'un tube métallique, puis recuit sous vide secondaire pendant 4 heures à 650°C. Les sensibilités de lecture réalisées avec la thermobalance type Mac-Bain sont indiquées sur le tableau 2.

Le système de suspension d'un échantillon comporte successivement dans le sens de haut en bas, le système de centrage du fil, le ressort, le fil de l'alliage Ni - Span - C Alloy 902 et le fil de platine auquel est suspendu l'échantillon à oxyder situé dans le four.

Comme la thermobalance que nous avons utilisée était conçue pour fonctionner sous

TABLEAU 2

	1	2	3
Sensibilités de lecture cathétomètre (m m)	0,01	0,01	0,01
Sensibilités du ressort (mg/cm)	87	38	10
Sensibilités de lecture réalisées avec la thermobalance Mac-Bain (mg)	0,09	0,04	0,01
Poids maximum d'échantillon (g)	1,5	1,0	0,8



- 1 Système de centrage du ressort
- 2 Ressort (Ni Span C Alloy 902)
- 3 Tube en pyrex
- 4 Sortie pour adjonction ultérieure d'un groupe de pompage secondaire
- 5 Système de refroidissement par circulation d'eau
- 6 Four (position normale)
- 7 Thermocouple
- 8 Echantillon soumis à l'essai d'oxydation
- 9 Position basse du four
- 10 Système de purification du gaz (silicagel, P_2O_5 , azote liquide)
- 11 Fil d'acier pour suspension antivibration de l'ensemble de la thermobalance
- 12 Cathétomètre optique BOUTY
- 13 Fil de suspension (alliage Ni-Span C Alloy 902)
- 14 Fil de platine
- 15 Tube en quartz
- 16 Plateaux d'acier inoxydable

Fig. 6 - Schéma de l'installation utilisée pour les essais d'oxydation.

pression atmosphérique de gaz purifié, il s'est révélé nécessaire de disposer plusieurs plateaux d'acier inoxydable dans la partie chaude du tube en quartz afin d'éviter des oscillations périodiques du dispositif de suspension due aux courants de convection du gaz.

La purification du gaz a été réalisée par passage préalable de l'oxygène à travers des colonnes de gel de silice, d'anhydride phosphorique éventuellement suivies d'un piège à azote liquide.

Il est possible d'envisager de perfectionner notre montage par l'adjonction d'un dispositif automatique d'enregistrement de l'allongement du ressort et d'un groupe de pompage sous vide secondaire permettant l'étude de l'oxydation sous pression réduite.

Les températures de fonctionnement du four s'étendaient de l'ambiante à 1250°C . La zone de température constante à $\pm 1^{\circ}\text{C}$, s'étendait sur une longueur de 3cm pour tenir un échantillon à la même température au cours de sa descente due à son augmentation de poids. La stabilité de la température était de $\pm 2^{\circ}\text{C}$ pour toute la durée d'une expérience.

Afin d'éviter toutes les vibrations provoquées par choc mécanique, l'ensemble de montage a été suspendu avec des fils en acier qui ont été accrochés à un cadre fixé au mur du laboratoire.

La succession des opérations était la suivante :

1) L'enceinte de la thermobalance où l'échantillon avait été préalablement mis en place était mise sous circulation d'oxygène purifié, l'échantillon étant à la température et le four en position basse.

2) Au début de l'expérience d'oxydation, le four était amené en position haute, au-dessus de l'échantillon. La température désirée était atteinte en quelques minutes (fig. 7), ce qui correspond à une influence négligeable sur la cinétique globale d'oxydation.

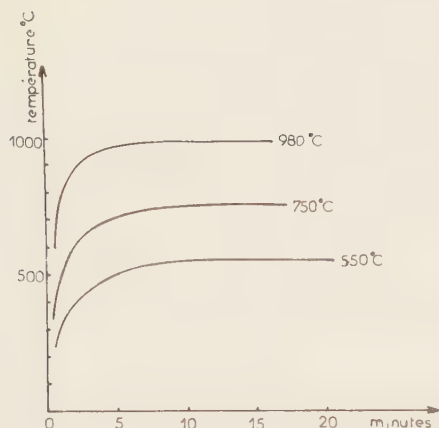


Fig. 7 - Courbes de mise en température de l'échantillon pour diverses températures d'oxydation.

3) Au terme d'expérience d'oxydation. le four était ramené dans la position 9 (fig. 6). La température de l'échantillon s'abaissait en quelques minutes à 100°C , la réaction étant alors tout-à-fait négligeable.

4) Les courbes cinétiques d'oxydation sont établies en tenant compte de la poussée d'Archimède correspondant à la différence entre la température d'oxydation et la température ambiante. La prise de poids totale de l'échantillon a été contrôlée par pesée de l'échantillon avant et après oxydation sur balance METTLER (sensibilité $0,01\text{ mg}$). ce qui permettait de vérifier que l'étalonnage des allongements du ressort était correct.

CHAPITRE II

Etude cinétique d'oxydation du zirconium

2 - 1 - Préparation des échantillons

Le métal utilisé pour cette étude est du zirconium élaboré par le procédé Kroll. L'analyse de ce métal est donnée dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Analyse du zirconium Kroll étudié [P.P.m]

Al	B	C	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hs	Li
50	0,5	100	30	0,5	2	40	10	145	175	1
Mg	Mr	Mo	Na	Ni	P	Pb	Si	Ti	V	H
10	10	10	25	10	75	10	50	20	19	15
N	O									
25	600									

Les éprouvettes rectangulaires ayant pour dimension 15 x 10 x 2mm ont été découpées dans une même plaquette d'épaisseur 2mm laminée et recuite 2 heures à 650°C et percées d'un trou de 2mm de diamètre pour leur suspension dans la thermobalance.

En raison de l'influence possible du mode de préparation de la surface de l'échantillon sur la cinétique d'oxydation, celui-ci a été unifié pour toutes les éprouvettes de la manière suivante :

- 1) polissage mécanique sous eau jusqu'au papier 600.
- 2) polissage chimique dans un bain d'attaque de composition NO_3H 45% - FH 15% - H_2O 45% en volume.
- 3) rinçage à l'alcool éthylique et ensuite à l'eau.
- 4) séchage soigneux sous courant d'air.

L'état de surface ainsi obtenu est illustré par la figure 8. La taille moyenne des grains est de 20μ . Aucune oxydation de la surface due à l'attaque chimique n'a été observée micrographiquement. Bien que la vitesse de dissolution dans le bain chimique soit affectée par l'orientation de chaque grain, on constate que la surface de chaque grain reste sensiblement plane.

L'oxygène utilisé provenait de bouteilles de gaz comprimé, contenant comme impuretés principales environ 0,4% d'argon, 0,1% d'azote et 100 ppm de vapeur d'eau. Il a été séché par passage sur tubes absorbants à l'aide du dispositif mentionné plus haut.

2 - 2 - Oxydation du zirconium en phase α

2 - 2 - 1 - Résultats expérimentaux

Les échantillons ont été oxydés aux températures de 450°C, 550°C et 750°C. Les cinétiques d'oxydation sont représentées sur la figure 9 ou m est l'augmentation de poids en milligrammes par centimètre carré de la surface initiale de l'échantillon, t le temps en heures. Chacune des courbes est la moyenne d'au moins trois déterminations la dispersion étant inférieure à 5% pour ce domaine de température.

L'oxydation dans l'oxygène commercial non purifié a été aussi effectuée à 750°C pour tenter d'apprécier l'influence de la vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation, et il a été trouvé que la vapeur d'eau contenue dans l'oxygène semble ne pas avoir d'effet notable sur la cinétique d'oxydation à cette température, du moins pour une durée d'oxydation de l'ordre de 90 heures.

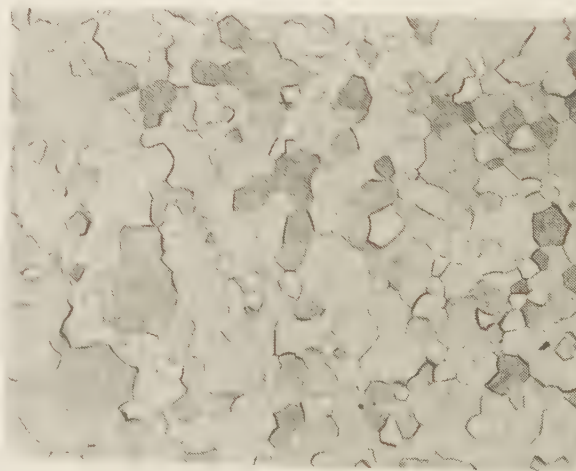


Fig. 8 - Micrographie montrant l'état de surface d'un échantillon de zirconium Kroll. Polissage chimique, L.P., x 400.



Fig. 9 a- Cinétique d'oxydation du zirconium à 750°C

- a Oxydation du zirconium sans purification du gaz
- b Oxydation du zirconium dans l'oxygène purifié.

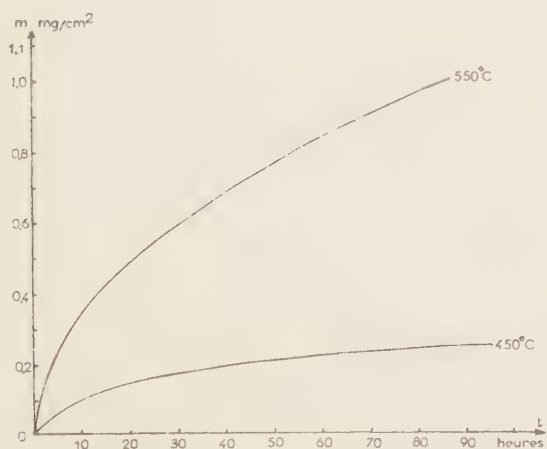


Fig. 9 b- Cinétique d'oxydation du zirconium à 450°C et 550°C.

Sur la figure 10, le gain de masse a été reporté en fonction de la racine carrée du temps. Ceci permet de constater que la cinétique obéit, dans des conditions isothermes, à la loi parabolique:

$$m^2 = K t \quad (14)$$

où K est une constante de vitesse parabolique de l'oxydation. Les valeurs de K ainsi obtenues sont indiquées sur le tableau 4.

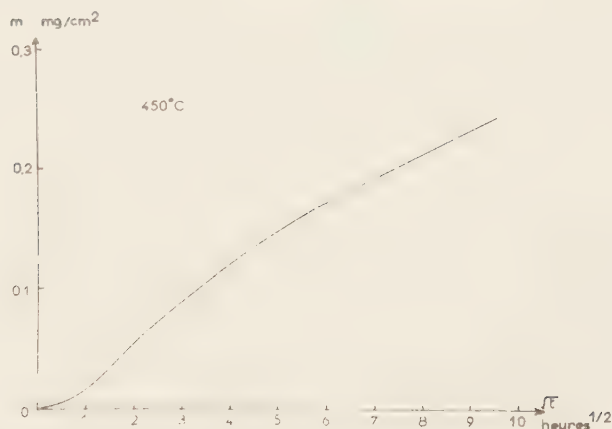


Fig. 10 a- Courbe $m - \sqrt{t}$ pour l'oxydation du zirconium à 450°C.

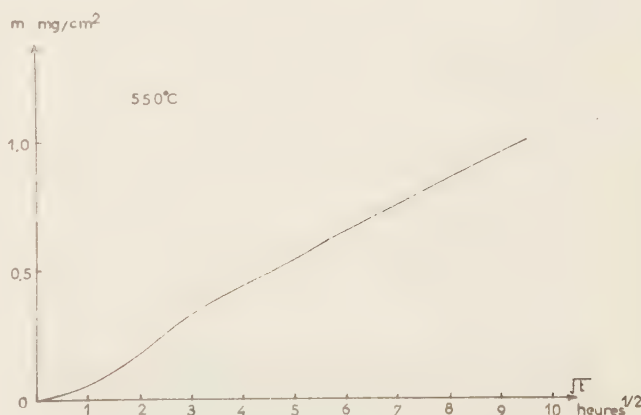


Fig. 10 b- Courbe $m - \sqrt{t}$ pour l'oxydation du zirconium à 550°C.

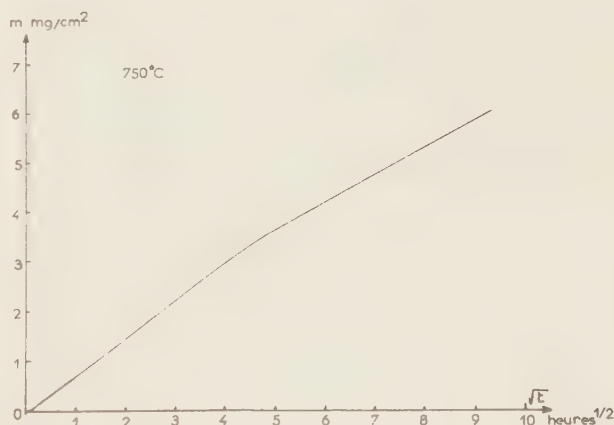


Fig. 10 c- Courbe $m - \sqrt{t}$ pour l'oxydation du zirconium à 750°C.

TABLEAU 4

Température	K (en $\text{mg}^2 - \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$)
450°C	$2,4 \times 10^{-7}$
550°C	$3,5 \times 10^{-6}$
750°C	$1,5 \times 10^{-4}$

Il est important de signaler qu'il y a une déviation par rapport à la loi parabolique pendant une certaine période initiale. L'origine de celle-ci sera discutée plus loin.

Les échantillons oxydés ont été soumis à des examens au microscope optique, d'une part sur la surface externe de la pellicule d'oxyde, d'autre part sur les coupes de ces échantillons oxydés.

Dans le premier stade de l'oxydation (par exemple 5 minutes à 750°C) on observe à la surface du métal un film mince d'oxyde à teintes d'interférences (vertes, rouges ou bleues) variant d'un grain à l'autre. Celle-ci indique que l'oxydation procède avec une vitesse qui varie avec l'orientation des grains du métal. La figure 11 montre la coupe d'un échantillon oxydé pendant une plus longue durée. La couche d'oxyde

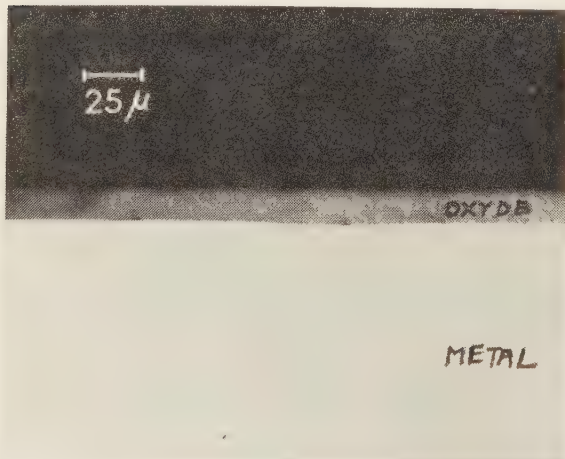


Fig. 11 - Micrographie de la couche d'oxyde formée sur le zirconium. Echantillon oxydé 70 heures à 750°C.

formée sur la métal apparaît noire et arès adhérente, la couleur noire étant due à l'existence de lacunes anioniques (3). La régularité de l'interface indiquerait que l'influence de l'orientation des grains du métal sur la croissance de l'oxyde est faible à cette température,

de moins pour la taille des grains de nos échantillons (20μ).

L'identification de la structure cristallographique de la couche d'oxyde a été réalisée par radiocristallographie. Nous avons examiné à l'aide d'un montage goniométrique à compteur les pellicules d'oxyde non séparées de leur support métallique. Le diagramme a révélé exclusivement la présence de la variété monoclinique de la zircone pour des échantillons oxydés pendant 90 heures dans le domaine de températures 450°-750°C.

La pénétration de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde peut être aisément mise en évidence par empreinte de microdureté sur des coupes effectuées perpendiculairement à la surface des éprouvettes oxydées.

La figure 12 représente une série d'empreintes de microdureté depuis l'interface métal oxyde jusqu'à la région du métal non contaminé par l'oxygène.

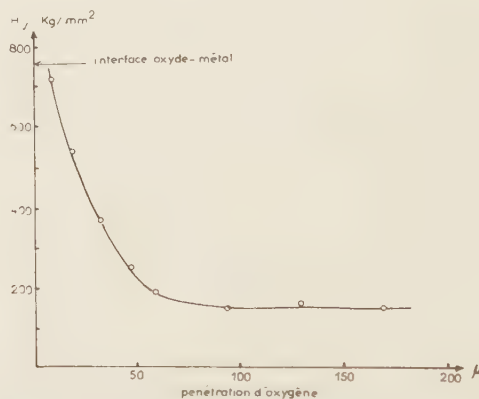


Fig. 12 - Courbe dureté-pénétration d'oxygène (charge 30g) Echantillon oxydé 70 heures à 750°C.

2 - 2 - 2 - Diffusion de l'oxygène dans le zirconium

D'après WALLWORD (17), les variations de microdureté du métal dans la direction X peuvent être reliées au coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal par une formule analogue à la relation (7) en supposant que la dureté du métal est proportionnelle à la concentration d'oxygène :

$$H_x = H_0 + B \operatorname{erf} C \frac{X}{2\sqrt{D_2 t}} \quad (15)$$

où H_x est la valeur de microdureté à la distance X , H_0 la valeur de microdureté du métal initial et B une constante. Nous pouvons calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium à partir de la courbe de microdureté tracée en fonction de la pénétration de l'oxygène dans le métal (fig. 12). A partir de la relation (15), on peut en effet écrire :

$$\frac{\operatorname{erf} \frac{X_1}{2\sqrt{D_2 t}}}{\operatorname{erf} \frac{X_2}{2\sqrt{D_2 t}}} = \frac{H_{x1} - H_0}{H_{x2} - H_0} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{avec } H_x &= H_{x1} & \text{à } X &= X_1 \\ H_x &= H_{x2} & \text{à } X &= X_2 \end{aligned}$$

La résolution graphique de la relation (16) dans laquelle H_{x1} et H_{x2} sont connues à partir de la figure 12 permet de calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium. Nous avons ainsi obtenu le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium pour 750°C:

$$D_2 = 8,3 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Cependant, cette méthode est difficile à appliquer à 450° et 550°C parce que la pénétration de l'oxygène dissous dans le métal est peu importante. Ceci nous a amené à utiliser un traitement théorique du phénomène de dissolution d'oxygène dans le zirconium pour le calcul des coefficients de diffusion.

Le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal peut en effet se traiter de manière mathématique (11). Dans ce cas, on suppose que les conditions d'équilibre sont réalisées à l'interface gaz-oxyde et à l'interface oxyde-métal qui est considéré comme mobile en milieu semi-infini, la vitesse de déplacement obéissant à une loi parabolique (1), par ailleurs on suppose que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium est constant.

Les notations utilisées pour le modèle de diffusion considéré sont données sur la

figure 1 et ci-dessous :

- X : distance à partir de la surface libre de l'oxyde
- C : Concentration de l'oxygène dans le métal en g/cm^3
- t : temps en secondes
- δ : épaisseur de la couche d'oxyde en cm
- D_1 : coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde
- D_2 : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium
- C_0 : concentration de l'oxygène dans le métal de départ en g/cm^3
- C_2^1 : concentration de l'oxygène dans l'oxyde à l'interface oxyde-métal en g/cm^3
- C_1^2 : concentration de l'oxygène dans le métal à l'interface métal-oxyde en g/cm^3
- m : masse totale d'oxygène ayant diffusé dans l'échantillon par unité de surface en g/cm^2

La diffusion de l'oxygène dans le métal peut s'exprimer par la loi de FICK :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (17)$$

La solution cherchée de l'équation (17) pour la diffusion de l'oxygène suivant la direction X sera :

$$C = A \operatorname{erf} \frac{X}{2\sqrt{D_2 t}} + B \quad (18)$$

où A et B sont des constantes.

Lorsque $X = 1$ au temps $t = t_1$, nous avons :

$$C_1^2 = C_0 - A \operatorname{erf} C \left(\frac{X}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \quad (19)$$

$$\text{où } A = \frac{C_0 - C_1^2}{\operatorname{erf} C \frac{X_1}{2\sqrt{D_2 t_1}}}$$

avec les conditions initiales et aux limites :

$$C = C_0 \text{ pour } X = 0 ; t = 0$$

$$C = C_1^2 \text{ pour } X = 1 ; t = t_1$$

L'équation exprimant la conservation de la substance diffusante est :

$$\frac{d m}{d t} = \left[C_2^1 - C_1^2 \right] \frac{d \varepsilon}{d t} - D_2 \left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_{x=\varepsilon} \quad (20)$$

L'intégration de l'équation (20) donne la masse d'oxygène présente dans l'échantillon:

$$m = \varepsilon_1 (C_2^1 - C_1^2) - \frac{2A\sqrt{D_2}}{\sqrt{\pi}} \exp - \left(\frac{1}{2\sqrt{D_2 t_1}} \right)^2 \sqrt{t} \quad (21)$$

C'est une loi parabolique d'oxydation.

En supposant que la croissance de la couche d'oxyde obéit à une loi parabolique (1), c'est-à-dire que lorsqu'on écrit $\varepsilon = 2\sqrt{D_1 t}$, la relation (21) peut s'exprimer, en tenant compte de (19), de la manière suivante:

$$\gamma' \operatorname{erf} C \gamma' \exp \gamma'^2 = \frac{(C_1^2 - C_2^1) \varepsilon_1}{\sqrt{\pi} \{ m - \varepsilon_1 (C_2^1 - C_1^2) \}} \quad (22)$$

$$\text{où } \gamma' = \frac{\varepsilon_1}{2\sqrt{D_2 t}}$$

Nous avons ainsi obtenu le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α par résolution graphique de l'équation (22) où nous connaissons tous les autres termes, les concentrations C_2^1 et C_1^2 étant déduites du diagramme d'équilibre zirconium-oxygène, ε_1 étant mesuré micrographiquement sur une section perpendiculaire à la surface d'une éprouvette, oxydée pendant le temps t_1 , dont le gain de masse m est mesuré par gravimétrie.

Les valeurs de D_2 ont été ainsi déterminées pour les températures de 450°, 550° et 750°C : les valeurs sont indiquées sur le tableau 5. L'incertitude sur les résultats provenant des mesures de ε_1 et de m peut être considéré comme étant de l'ordre de grandeur de 10%.

TABLEAU 5

Température °C	$D_2 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
450	$2,70 \times 10^{-13}$
550	$8,90 \times 10^{-13}$
750	$9,50 \times 10^{-11}$

2 - 2 - 3 - Modèle électrochimique de l'oxydation du zirconium

Il est généralement admis que l'oxydation du zirconium procède par la diffusion des ions oxygène par l'intermédiaire des lacunes anioniques dans l'oxyde à partir de la surface extérieure de l'oxyde vers l'interface métal-oxyde. Cette hypothèse est basée sur les remarques suivantes qui correspondent aux observations que nous avons nous-mêmes pu effectuer :

1) l'existence d'échantillons massifs de zircone non-stoechiométrique noire (3) permet de penser que le film d'oxyde noir est déficitaire en oxygène par la présence de lacunes anioniques.

2) la micrographie de la surface externe du film montre que l'aspect de la surface initiale du métal n'est pas modifié quelle que soit la durée d'oxydation, ce qui indiquerait que le film d'oxyde croît par sa surface interne en contact avec le métal et non pas par sa surface externe.

3) la formation d'une couche d'oxyde blanc a été observée au voisinage des fissures et des trous dans l'oxyde (21), ce qui laisse penser que ces défauts micrographiques ont bloqué la migration des ions oxygène vers l'interface métal-oxyde provoquant une transformation de l'oxyde noir en oxyde blanc en raison de la saturation des lacunes anioniques par l'oxygène.

Les observations expérimentales nous ont conduit à développer ci-dessous un modèle électrochimique rendant compte de la cinétique parabolique d'oxydation du zirconium en nous basant sur certaines théories existantes pour expliquer le phénomène de transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde.

Il est en premier lieu nécessaire de préciser les phénomènes aux interfaces oxygène-

oxyde et métal-oxyde. Nous supposons que l'oxyde à l'interface oxygène-oxyde est en équilibre avec la pression partielle d'oxygène ($P_{O_2} = 1$ pour cette étude), et qu'à l'interface métal-oxyde est aussi réalisé l'équilibre de l'oxyde avec le métal sous-jacent. De plus, les conditions d'équilibre supposées à cette dernière interface correspondent à celles du diagramme d'équilibre zirconium-oxygène.

La structure des défauts de la zirconite en fonction de la pression partielle d'oxygène a été étudiée par plusieurs auteurs tels que VEST (23) et KOFSTAD (22). D'après les expériences de KOFSTAD, la conductivité électrique de la zirconite dépend de la pression partielle d'oxygène de la manière suivante :

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{4}} \quad (23)$$

pour $10^{-3} < P_{O_2} < 10^2$ atm. et $T < 980^\circ\text{C}$

Ce résultat nous laisse supposer que la réaction d'équilibre à l'interface oxygène-oxyde au cours de l'oxydation sous pression atmosphérique d'oxygène et pour le domaine de température comprise entre 450° et 750° peut s'écrire :



où $\square_O$ exprime la lacune d'oxygène et Θ l'électron, car lorsque la zirconite massive est en équilibre avec la pression partielle d'oxygène P_{O_2} suivant une réaction du type (24), on peut écrire d'après la loi d'action de masses :

$$K = \frac{x_O (\text{réseau})}{P_{O_2}^{\frac{1}{2}} x_{\square_O} x_{\Theta}^2} \quad (25)$$

où x est la concentration de chaque espèce. Cet emploi de la loi d'action de masses est ici justifié puisque l'écart à la stoechiométrie de la zirconite est faible (tableau 1).

D'autre part, on peut écrire :

$$x_O = x_{\square_O}$$

$$\text{d'où : } x_{\Theta}^2 = \frac{1}{K} P_{O_2}^{-\frac{1}{2}} \quad x_{\Theta} = \frac{1}{K} P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$$

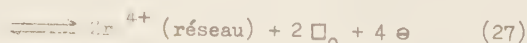
Or, la conductivité électrique de la zirconite peut s'écrire :

$$\sigma \simeq F B_{\Theta} x_{\Theta} / V_m \quad (26)$$

soit $\sigma \propto P_{O_2}^{-\frac{1}{4}}$ ce qui correspond au résultat de KOFSTAD où F est la constante de FARADAY, B_{Θ} est la mobilité de l'électron et V_m est le volume moléculaire de la zirconite. Ce raisonnement confirme et précise l'hypothèse de l'existence de lacunes anioniques dans le réseau de la zirconite.

À l'interface oxyde-métal, les électrons libres émis par la zirconite entrent dans la bande de conduction du réseau de la zirconite (28), la réaction étant alors :

Zr (solution solide saturée en oxygène)



La réaction globale de formation de la couche d'oxyde s'écrit donc à partir de (24) et (27) :



en raison de la dissolution de l'oxygène dans le métal suivant la réaction (29) :



Pour que la réaction (28) se produise, les électrons doivent diffuser vers l'interface oxygène-oxyde, et l'oxygène doit diffuser en sens inverse.

Le calcul du flux d'oxygène donné par l'équation (4) que nous rappelons ici :

$$J = \frac{\sigma}{e^2} \frac{(t^+ + t^-) te}{|Z^-|} \frac{d\mu_x}{x}$$

n'est évidemment possible que si on connaît les valeurs de la conductivité σ et des nombres de transport t^+ et t^- qui sont fonction de l'épaisseur de l'oxyde ξ . Cependant, si on admet que :

$$D_{\square_0} \propto \text{constante}$$

$D_{\square_0}$ étant le coefficient d'autodiffusion des lacunes d'oxygène dans la zircone, c'est-à-dire que si on suppose que $D_{\square_0}$ soit indépendant de ξ pour un écart faible à la stoechiométrie, on peut simplifier l'équation (4) de la manière suivante :

Lorsque des conditions d'équilibre sont établies aux interfaces, les relations entre les potentiels chimiques conformément aux réactions (24) et (27) sont les suivantes :

$$\mu_{O_2} + 2\mu_{\square_0} + 4\mu_{\Theta} = \mu_O = \quad (30)$$

$$\mu_{Zr} = \mu_{Zr^{4+}} + 2\mu_{\square_0} + 4\mu_{\Theta} \quad (31)$$

Les potentiels μ_{O_2} et μ_{Zr} sont liés par la relation de Gibbs-Duhem appliquée à l'équilibre (28) en négligeant l'écart à la stoechiométrie :

$$d\mu_{O_2} + d\mu_{Zr} = 0 \quad (32)$$

En utilisant les relations:

$$d\mu_O = kT d(\ln A_{O=}) \quad (33)$$

$$d\mu_{Zr^{4+}} = kT d(\ln A_{Zr^{4+}}) \quad (34)$$

où $A_{O=}$ et $A_{Zr^{4+}}$ sont les activités des ions $O^{=}$ et Zr^{4+} dans l'oxyde. A partir des équations (30), (31), (3), on obtient :

$$J_{O=} = -kB_O = T d(\ln A_{O=}) / dX \quad (35)$$

$$J_{Zr^{4+}} = -kB_{Zr^{4+}} = T d(\ln A_{Zr^{4+}}) / dX \quad (36)$$

En introduisant les coefficients d'autodiffusion $D_{O=}$ et $D_{Zr^{4+}}$, les équations (35) et (36) deviennent :

$$J_{O=} = -D_{O=} d(\ln A_{O=}) / dX \quad (37)$$

$$J_{Zr^{4+}} = -D_{Zr^{4+}} d(\ln A_{Zr^{4+}}) / dX \quad (38)$$

où $D = kBT$ (relation d'Einstein).

Les flux total de charges peut alors s'écrire en valeur absolue :

$$J_{eq} = 4 |J_{Zr^{4+}}| + 2 |J_{O=}|$$

$$= 4 C^+_{Zr^{4+}} \left| \frac{d(\ln A_{Zr^{4+}})}{dX} \right| + 2 C^-_{O=} \left| \frac{d(\ln A_{O=})}{dX} \right| \quad (39)$$

où C^+ et C^- sont respectivement les concentrations molaires de Zr^{4+} et de $O^{=}$.

La relation de Gibbs-Duhem appliquée à la réaction (28) peut aussi s'écrire :

$$2 d(\ln A_{Zr^{4+}}) + 4 d(\ln A_{O=}) = 0 \quad (40)$$

En introduisant la relation (40) dans (37), on peut écrire :

$$J_{eq} = 2 C^-_{O=} \left[4 D_{Zr^{4+}} + D_{O=} \right] \left| \frac{d \ln A_{O=}}{dX} \right| \approx 2 C^-_{O=} \left[4 D_{Zr^{4+}} + D_{O=} \right] \left| \frac{d \ln A_{\square_0}}{dX} \right| \quad (41)$$

On peut calculer la constante rationnelle Kr, en supposant que $D_{O=} \gg 4 D_{Zr^{4+}}$ et que $D_{O=}$ soit constant

$$Kr \approx 2C^-_{O=} \int_{A_{O=}(s)}^{A_{O=}(m)} \left[4 D_{Zr^{4+}} + D_{O=} \right] d \ln A_{O=} \approx 2 C^-_{O=} D_{O=} \ln \frac{A_{\square_0}(m)}{A_{\square_0}(s)} \quad (42)$$

où s et m sont les indices respectifs indiquant l'interface oxygène-oxyde et métal-oxyde.

D'autre part, l'énergie permettant la migration des lacunes d'oxygène et des électrons dans l'oxyde s'exprimerait par les formules :

$$\Delta F_{\square_0} = 2RT \left[\ln A_{\square_0}(s) - \ln A_{\square_0}(m) \right] \quad (43)$$

$$\Delta F_{\Theta} = 4RT \left[\ln A_{\Theta}(s) - \ln A_{\Theta}(m) \right] \quad (44)$$

Cette énergie doit être fournie par le changement d'énergie libre correspondant à la relation (28), soit $\Delta F'$. Lorsque l'écart à la stoechiométrie est faible, on peut appliquer la loi de HENRY pour l'activité des lacunes anioniques à partir de (30) et (31) :

$$A_{\Theta} \approx 2 A_{\square_0} \quad (45)$$

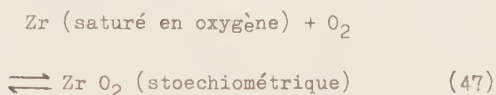
Cependant, l'évaluation de l'activité des électrons est difficile, car des électrons en excès sont en général introduits dans le réseau de l'oxyde pour former un semi-conducteur du type n, mais des électrons ainsi introduits ne sont pas forcément libres et peuvent être piégés par des lacunes anioniques ou par des centres d'impuretés dans l'oxyde.

A partir de (43) et (44), on obtient :

$$\Delta F' = \Delta F \square_o + \Delta F \ominus$$

$$= 6 R T \ln \frac{A \square_o^{(s)}}{A \square_o^{(m)}} \approx \Delta F \quad (46)$$

où ΔF est la changement de l'énergie libre de la réaction :



En reliant (46) à (42), on obtient :

$$K_r \approx -2 C^- D_o = \frac{\Delta F}{6 R T} \quad (48)$$

avec $C^- = 0,096 \text{ g - atomes d'oxygène / cm}^3$ de la zircone.

La relation (48) permet de calculer approximativement la constante de vitesse d'oxydation lorsque le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans l'oxyde et l'énergie libre de formation de la zircone sont connues.

Nous avons pris les valeurs de D_o = données par DOUGLASS (30) pour la zircone non-stoechiométrique $\text{Zr O}_{1,1994}$; celles-ci correspondent à la formule :

$$D_o = 0,0555 \exp \frac{-33\,400}{R T} \quad (49)$$

La valeur de ΔF de la réaction (47) a été calculée à partir de la relation :

$$\Delta F = \Delta F^0 + R T \ln A_{\text{Zr}}(\text{solution solide saturée en oxygène}) \quad (50)$$

où les deux termes donnés par KUBASCHEWSKI (31), sont les suivants :

$$\Delta F^0 = -206800 + 4,5 \log T - 60,65 T \quad (51)$$

cal.mole⁻¹

$$\text{et } R T \ln A_{\text{Zr}}(\text{Zr-O}) = R T \ln (1-2N)(1-N)^{-1}$$

$$= 47000 N^2 \text{ cal.mole}^{-1} \quad (52)$$

où N est la concentration molaire de l'oxygène dans le système zirconium-oxygène.

Les valeurs de la constante rationnelle de vitesse d'oxydation K_r ainsi calculées sont comparées aux constantes de vitesse paraboliques mesurées expérimentalement dans cette étude par nos mesures gravimétriques (tableau 6). On constate que l'accord entre les valeurs calculées

TABLEAU 6

Température °C	constante parabolique de l'oxydation du zirconium (mg ⁻² cm ⁻⁴ sec ⁻¹)	
	observé	calculé
450°	2,4 x 10 ⁻⁷	5,33 x 10 ⁻⁷
550°	3,5 x 10 ⁻⁶	8,15 x 10 ⁻⁶
750°	1,5 x 10 ⁻⁴	3,34 x 10 ⁻⁴

et les résultats expérimentaux est assez satisfaisant : les diverses approximations introduites au cours du calcul peuvent être considérées comme étant à l'origine des écarts observés. En particulier, on ne peut exclure complètement l'influence de la dissolution de l'oxygène dans le métal sous-jacent.

Sur la figure 13 sont reportées les valeurs des constantes de vitesse parabolique d'oxydation du zirconium en fonction de l'inverse de la température.

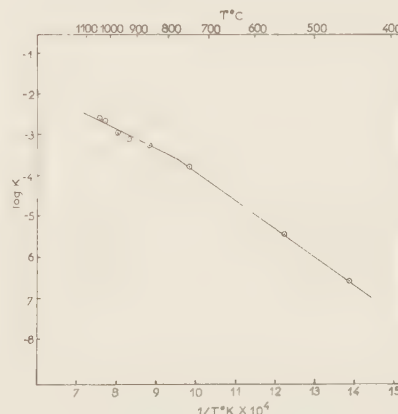


Fig. 13 - Courbe $\log k = f(1/T^\circ K)$ pour l'oxydation du zirconium.

L'énergie d'activation d'oxydation du zirconium calculée à partir des résultats expérimentaux est de $33000 \text{ cal.mole}^{-1}$ environ pour l'intervalle de température 450°C - 750°C . Cette valeur confirmerait que le processus déterminant la vitesse d'oxydation du zirconium est la diffusion de l'oxygène accompagnant le transport des électrons dans l'oxyde, lorsqu'on compare cette valeur à celle de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde donnée par DOUGLASS (30) $33.400 \text{ cal.mole}^{-1}$ pour ce domaine de température.

2 - 2 - 4 - Ecart à la loi parabolique pendant la période initiale d'oxydation du zirconium

Une déviation par rapport à la cinétique parabolique apparaît au début de l'oxydation comme nous l'avons montré plus haut. Ce phénomène a été également observé dans le cas de l'oxydation des métaux, tels que le nickel (32) et l'aluminium (33).

PEMSLER (26) a montré dans le cas du zirconium que la cinétique de formation de la couche d'oxyde montre la même déviation : l'instant où la cinétique devient exactement parabolique correspond à l'instant où la variation de l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée par examen micrographique devient elle-même proportionnelle à la racine carrée du temps. Nous avons effectué nous-mêmes quelques observations qui ont confirmé ce résultat.

Afin d'analyser de manière plus précise la cinétique de début de l'oxydation, on a reporté le gain de masse d'oxygène en fonction de $t^{\frac{1}{3}}$ (fig.14). Celle-ci montre que la cinétique peut s'interpréter par une loi cubique après une certaine période de l'ordre d'une heure à 750°C . On a proposé pour rendre compte d'une loi de croissance cubique, les divers mécanismes suivants :

- 1) L'effet "tunnel" des électrons dans le film mince de l'oxyde (34).
- 2) Une recristallisation du film d'oxyde pendant l'oxydation qui modifierait les caractéristiques de diffusion (35) (36).
- 3) Des court-circuits de diffusion d'oxygène dans l'oxyde. C'est l'hypothèse de SMELTZER (37).

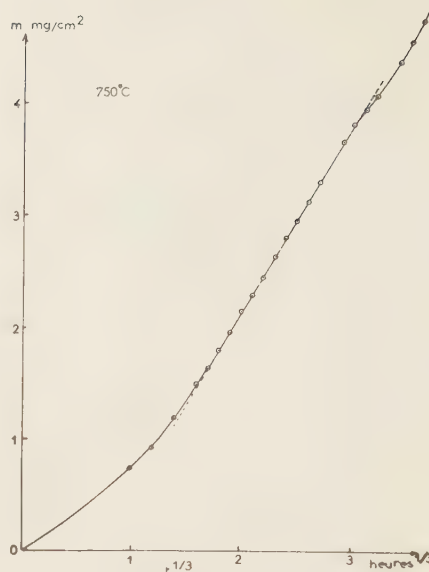


Fig. 14 - Courbe $m - (t)^{\frac{1}{3}}$ pour l'oxydation du zirconium à 750°C .

4) Des variations de "charge d'espace" dans l'oxyde (38).

5) Formation de zircone quadratique au voisinage de l'interface métal-oxyde.

1) La première hypothèse correspond à la théorie de CABRERA et MOTT (34) qui ont supposé que dans le film mince d'oxyde, les ions ne peuvent diffuser que sous l'influence de gradients de concentration, mais les électrons seraient capables de passer du métal à la surface du film, soit par émission thermoionique, soit par effet "tunnel". Dans ce cas, des cations seraient formés à l'interface métal-oxyde et des anions oxygène à l'interface gaz-oxyde, ce qui produirait un fort champ électrique facilitant la diffusion des ions à travers la couche d'oxyde. CABRERA et MOTT ont montré que ce processus obéit à une loi cubique. Cependant, cette théorie n'est applicable que dans le cas de films d'épaisseur inférieure à 50 Å. Dans notre cas, l'épaisseur de l'oxyde correspondant à la période de transition atteint 15μ à 750°C , ce qui exclut cette hypothèse.

2) En ce qui concerne la possibilité de recristallisation du film d'oxyde, on ne dispose pas malheureusement de renseignements détaillés sur la structure et l'observation de la texture de la couche d'oxyde. Cependant, des couches

minces d'oxyde de zirconium formés par l'oxydation dans l'oxygène dans le domaine de température 450°-650°C pendant quelques minutes ont fait l'objet d'études par plusieurs auteurs comme BERANGER (35) et DOUGLASS (36) par microscopie électronique en transmission. D'après ces études, de tels films minces d'oxyde sont caractérisés :

- 1) par une croissance épitaxiale de la zircone formée sur le métal,
- 2) par des zones pseudo-amorphes contenant une "sous-structure",
- 3) par la formation de pustules à l'aplomb de ces régions pseudo-amorphes après oxydation prolongée.

Ils ont noté que l'oxydation a été accélérée dans les régions pseudo-amorphes par la formation de ces pustules. Cependant, les zones pseudo-amorphes n'occupent qu'une petite fraction de la région totale de telle sorte qu'il est difficile d'apprécier leur influence sur la vitesse globale d'oxydation. D'autre part, il semblerait que le caractère monocristallin des couches d'oxyde initialement formées se perde au cours de l'évolution ultérieure. Ces observations sont cependant difficiles à extrapoler aux durées d'oxydation qui nous intéressent ici, (de l'ordre de plusieurs dizaines d'heure).

3) On peut penser que la migration de l'oxygène vers le métal peut s'effectuer soit à travers le réseau, soit le long des chemins de moindre résistance ("court-circuits de diffusion") à l'intérieur du film d'oxyde. Ceci peut constituer un facteur susceptible d'influer sur les vitesses d'oxydation des métaux. On pourrait donc dire qu'une structure d'oxyde à grains fins et forte densité de dislocations conduirait à une perturbation sensible des vitesses initiales d'oxydation, ce facteur ayant une influence décroissante dans le temps suivant l'hypothèse de SMELTZER (37).

4) UHLIG (38) a suggéré l'existence d'un flux des électrons du métal vers l'oxyde qui conduirait à la formation d'une charge d'espace dans l'oxyde à cause des électrons piégés par les défauts structuraux de l'oxyde, cette charge d'espace variant avec le temps. Ce processus peut contrôler la vitesse initiale d'oxydation et obéir à une loi cubique d'oxydation. Cette

hypothèse correspond aux considérations de RIEDEL et JONES (39) qui ont proposé dans leur théorie des films minces pour l'oxydation du platine, du carbone et du tungstène une relation :

$$\Delta E = \phi_o - K \quad (53)$$

où ΔE est l'énergie d'activation d'oxydation, ϕ_o le travail d'extraction du métal et K est une constante égale à 3,6 eV. L'importance de cette relation peut être appréciée par le fait que les métaux tels que le sodium et le calcium dont le travail d'extraction est relativement faible, s'oxydent très rapidement. Dans le cas du zirconium, cette théorie s'appliquerait pendant la période tout-à-fait initiale où l'épaisseur de la couche d'oxyde est de l'ordre de quelques Angströms. Cependant, pour la suite du processus d'oxydation, la situation sera différente : pendant la période où le transport dans l'oxyde détermine la vitesse d'oxydation, les énergies de FERMI soit du niveau fondamental, soit de la bande de conduction du métal peuvent être modifiées par contact avec l'oxyde. Or, le travail d'extraction, dans ce cas, doit être conçu comme le travail nécessaire pour déplacer un électron situé au niveau fondamental de FERMI du métal saturé en oxygène dans la bande de conduction de l'oxyde. Ce travail pourrait correspondre à l'énergie de la réaction (26) à l'interface métal-oxyde. Dans ces conditions, une modification au cours du temps des propriétés conductrices de l'oxyde se traduirait par une déviation de la cinétique d'oxydation par rapport à la loi parabolique jusqu'à l'établissement de conditions d'équilibre à l'interface métal-oxyde.

5) KROROBTOV (40) a observé la formation de zircone quadratique dans l'intervalle de température 600-800°C dans le stade initial d'oxydation. L'oxydation se poursuivant, cette phase quadratique se transformerait en forme monoclinique, mais il n'y a pas de preuve directe que cette transformation quadratique → monoclinique est associée à la transition dans la loi de vitesse d'oxydation.

Il n'est pas actuellement possible de se prononcer en faveur de l'un ou l'autre de ces

mécanismes en raison de l'absence de renseignements expérimentaux plus détaillés. Il est certain que l'étude précise de cet écart à la cinétique parabolique associé à une étude structurale de l'oxyde (par diffraction aux rayons X à chaud par exemple) présenterait un grand intérêt afin de déterminer s'il s'agit d'un mécanisme unique ou de la superposition de plusieurs phénomènes.

2 - 3 - Oxydation du zirconium en phase β

2 - 3 - 1 - Résultats expérimentaux

Les cinétiques d'oxydation du zirconium ont été étudiées aux températures de 880°, 930°, 980°, 1030° et 1050°C (fig. 15).

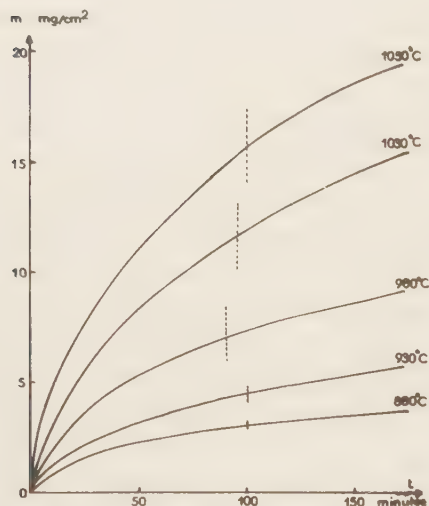


Fig. 15 - Courbes cinétiques moyennes correspondant à l'oxydation du zirconium en phase β .

Des essais effectués aux températures supérieures à 980°C n'ont pas donné de résultats suffisamment reproductibles, la dispersion atteignant 15% et plus. Il a été cependant observé que les cinétiques moyennes obtenues sont compatibles avec une loi parabolique d'oxydation pour ce domaine de température (fig. 16) du moins à partir d'une certaine durée décroissant avec la température croissante comme dans le cas de l'oxydation en phase α .

La figure 17 représente la coupe d'un échantillon oxydé à 980°C. La pénétration d'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde provoque une transformation $\beta \rightarrow \alpha$ du zirconium,

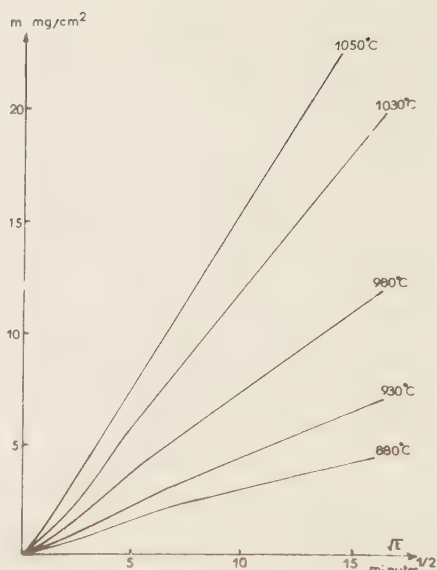


Fig. 16 - Courbes $m - \sqrt{t}$ pour l'oxydation du zirconium à température 880°-1050°C.

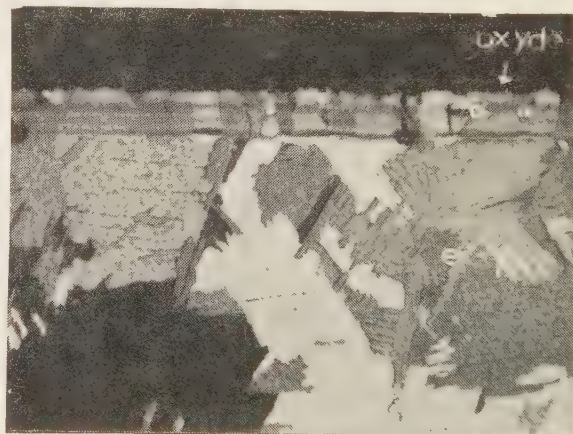


Fig. 17 - Micrographie d'une coupe d'un échantillon oxydé 30 minutes à 980°C. Polissage chimique, L.P., x 75.

l'épaisseur de la zone transformée en α dépendant de la pénétration de l'oxygène. La région de structure β , peu contaminée par l'oxygène, se transforme en phase α au cours de refroidissement en donnant l'aspect aciculaire caractéristique de la transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha$.

La pénétration de l'oxygène peut par ailleurs être précisée par des mesures de microdureté (fig. 18). Le passage de la zone α stabilisée à la zone β se traduit par une chute de la microdureté, ce qui confirme les observations antérieures de DEBUIGNE (11).

La figure 19 est une micrographie de la couche d'oxyde formée à 980°C. Elle est caractérisée :

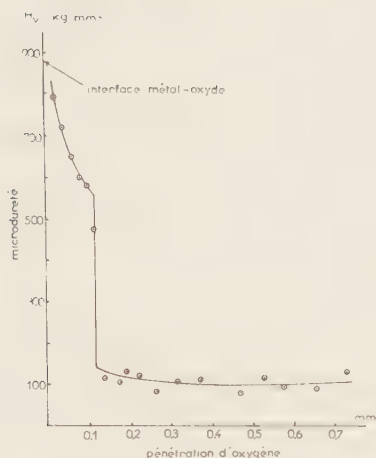


Fig. 18 - Courbe dureté-pénétration d'oxygène, charge 30 g, échantillon oxydé 120 minutes à 1030°C.

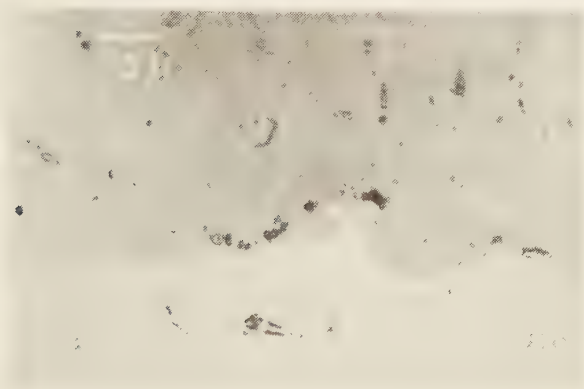


Fig. 19 - Micrographie montrant l'interface métal-oxyde. Echantillon oxydé 120 minutes à 980°C.

- 1) par l'irrégularité de l'interface métal-oxyde,
- 2) par la formation de pores au voisinage de l'interface métal-oxyde.

L'examen des couches d'oxyde non-séparées de leur support métallique aux rayons X n'a permis de détecter aucune raie correspondant à la zirconne quadratique bien que celle-ci existe sûrement aux températures supérieures à 1000°C environ. Celle-ci s'est transformée en phase monoclinique au cours du refroidissement. Cette remarque conduit à penser que le même processus peut se produire pour des températures plus basses. En effet, des considérations thermodynamiques indiquent que:

- 1) la phase quadratique serait d'autant

plus stable que la taille de grains de l'oxyde est plus petite (41).

Celle-ci augmente vraisemblablement avec la température croissante d'oxydation.

- 2) la présence des lacunes anioniques stabilise la structure quadratique (26).
- 3) la zirconne quadratique pourrait être stabilisée par les efforts de compression subis par l'oxyde en raison de son adhérence au métal (11).

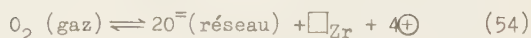
Il serait donc possible que la zirconne quadratique se présente à l'interface métal-oxyde pendant l'oxydation à plus basse température (supérieure ou égale à 750°C environ (11).

La phase quadratique ainsi formée ne serait stable que dans une zone d'épaisseur faible (1μ) au voisinage de l'interface métal-oxyde et se transformerait progressivement en zirconne monoclinique au fur et à mesure que l'interface métal-oxyde se déplace vers le coeur du métal suivant une hypothèse due à PEMSLER (26). La différence de concentration en oxygène entre la zirconne quadratique et la zirconne monoclinique se traduirait par une sursaturation de lacunes dans la zirconne monoclinique. Celles-ci seraient expulsées de la zirconne monoclinique et pourraient précipiter sous forme de pores à la limite entre la zirconne monoclinique et la zirconne quadratique. Cette formation de pores au voisinage de l'interface métal-oxyde permettrait d'expliquer la reproductibilité médiocre des essais dans le domaine de température 1000 - 1100°C, c'est-à-dire au voisinage de la température de transformation de la zirconne quadratique en zirconne monoclinique.

Il faut aussi tenir compte d'un autre phénomène, la diffusion des ions Zr^{4+} . En effet, aux températures comprises entre 1000°C et 1200°C et pour des pressions d'oxygène comprises entre 10^{-12} et 10^2 atm d'après les mesures de conductivité électrique de la zirconne faites par VEST (23) et KOFSTAD (22), la zirconne devient un semi-conducteur de type p ce qui impliquerait une diffusion des ions Zr^{4+} .

Par conséquent, la réaction d'équilibre à l'interface oxygène-oxyde pour l'oxydation

sous pression atmosphérique à température supérieure à 1000°C serait :



(au lieu de $\frac{1}{2} O_2 \text{ (gaz)} + \square_O + 2 \ominus \rightleftharpoons$

$O^{\bullet}$ (réseau) pour les plus basses températures) où $\oplus$ représente un trou électronique et $\square_{Zr}$ une lacune correspondant à un ion zirconium. En appliquant la loi d'action de masse à la relation (54) on obtient comme précédemment (P. 35) :

$$x_{\oplus} \propto P_{O_2}^{\frac{1}{5}} \quad (55)$$

Cette relation a été vérifiée expérimentalement par les auteurs mentionnés ci-dessus (22)(23).

Nous pensons donc que le processus de transport dans l'oxyde pendant l'oxydation s'effectuerait par un mécanisme analogue à une jonction p-n, car à l'interface métal-oxyde se forme un excès d'électrons dus à la réaction (29). Dans ce domaine de température, le nombre de transport des ions zirconium augmenterait par rapport à celui valable aux températures inférieures à 1000°C par une contribution plus importante de la réaction (54) et avec la présence d'un certain gradient de concentration des lacunes d'ions zirconium dans l'oxyde. Cependant, la migration des ions Zr^{4+} est vraisemblablement assez faible par rapport à celle des électrons et des ions oxygène. En effet, l'observation micrographique de la surface de la couche d'oxyde formée sur le métal dans ce domaine de températures n'indique pas de différence notable entre le relief initial de la surface du métal (voir par exemple figure 8) et celui de la surface du film d'oxyde alors que la diffusion du zirconium dans le film d'oxyde tendrait à niveler les différences de niveau de grain à grain.

La figure 13 montre la relation entre constante de vitesse parabolique d'oxydation et l'inverse de la température. L'énergie d'activation d'oxydation pour le domaine de température 880°-1050°C a été estimé à 16000 cal.mole⁻¹. Cette valeur de l'énergie d'activation est de beaucoup inférieure à celle obtenue dans l'intervalle de température 450°-

750°C. Cet effet peut s'expliquer soit par une perturbation de la vitesse de croissance de la couche d'oxyde en raison de la présence de pores, soit par la formation éventuelle de zircone quadratique.

2 - 3 - 2 - Diffusion d'oxygène dans le zirconium

β

Dans le cas de l'oxydation du zirconium en phase β , il existe, en plus des interfaces métal-oxyde et oxyde-gaz, un troisième interface entre les phases α et β du zirconium. Cet interface se déplace vers l'intérieur du métal au cours de l'oxydation. La diffusion de l'oxygène se fait dans le réseau hexagonal compact de la phase α puis dans le réseau cubique centré de la phase β .

Le schéma de l'oxydation est donné sur la figure 20.

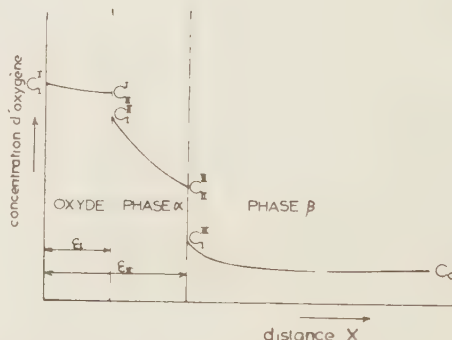


Fig. 20 - Schéma de l'oxydation en phase β .

La traitement mathématique de l'oxydation en phase β est similaire à celui en phase (11), seulement nous adjoignons à l'équation (17) la relation suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_3 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad x > \epsilon_2 \quad (56)$$

où D_3 est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase β et ϵ_2 est la distance entre la phase externe de l'oxyde et l'interface entre les phases α et β au temps t_1 .

Les conditions initiales et aux limites (voir figure 20), sont les suivantes:

$$\left. \begin{array}{ll} C = 0 & \text{pour } X > 0 \quad t = 0 \\ C = C_1^2 & \text{pour } X = \epsilon_1 \\ C = C_2^2 & \text{pour } X = \epsilon_2 \text{ (phase } \alpha) \\ C = C_1^3 & \text{pour } X = \epsilon_2 \text{ (phase } \beta) \end{array} \right\} t=t_1 \quad (57)$$

A partir de l'équation (17), on a :

$$C_2^2 = \frac{\operatorname{erfc} \xi}{\operatorname{erfc} \delta} \quad (58)$$

avec les conditions initiales et aux limites, où

$$\xi = \frac{\epsilon_2}{2\sqrt{D_2 t_1}}$$

$$\delta = \frac{\epsilon_1}{2\sqrt{D_2 t_1}}$$

L'équation exprimant la conservation de la substance diffusante au cours du déplacement de l'interface $\alpha \rightarrow \beta$ du zirconium s'écrit :

$$(C_1^2 - C_1^3) \frac{\partial \epsilon_2}{\partial t} = - D_2 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_2 + D_3 \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_2 \quad (59)$$

En appliquant les équation (17) et (56) aux problèmes de diffusion de l'oxygène dans la phase α et β , on a des concentrations d'oxygène dans deux milieux :

$$C = \frac{C_1^2}{\operatorname{erfc} \delta} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \text{ pour } \epsilon_1 < X < \epsilon_2$$

$$C = \frac{C_1^3}{\operatorname{erfc} \gamma''} \operatorname{erfc} \left(\frac{X}{2\sqrt{D_2 t}} \right) \text{ pour } \epsilon_2 < X \quad (60)$$

où $\gamma'' = \frac{\epsilon_2}{2\sqrt{D_3 t}}$

En reportant l'équation (60) dans la relation (59) et en intégrant, on obtient :

$$\frac{1}{\gamma'' \operatorname{erfc} \gamma'' \exp \gamma''^2} = \frac{C_1^2}{C_1^3 \exp \xi^2 \operatorname{erfc} \delta} - \frac{\sqrt{\pi} (C_2^2 - C_1^3)}{C_1^3} \quad (61)$$

La résolution graphique des équations

(59) et (61) permet de calculer les coefficients de diffusion de l'oxygène en phases α et β respectivement en connaissant tous les termes : ϵ_1 et ϵ_2 sont mesurés micrographiquement et C_1^2 , C_2^2 et C_1^3 sont calculées à partir du dia-

gramme d'équilibre zirconium-oxygène.

Les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α et β ainsi obtenus sont représentés sur le tableau 7.

TABLEAU 7

Température °C	$D_2 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	$D_3 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$
880	$1,60 \times 10^{-9}$	
930	$3,70 \times 10^{-9}$	$1,27 \times 10^{-8}$
980	$8,75 \times 10^{-9}$	$6,75 \times 10^{-8}$
1030	$2,45 \times 10^{-8}$	$1,54 \times 10^{-7}$

Si l'on reporte le logarithme des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le zirconium α et β en fonction de l'inverse de la température absolue, la pente permet le calcul de l'énergie d'activation (fig. 21). On peut

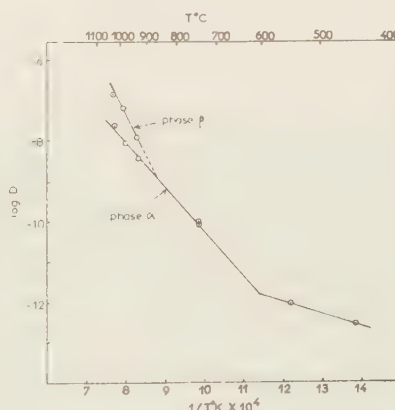


Fig. 21 - Courbe $\log D = f(1/T^\circ K)$ pour la diffusion de l'oxygène dans le zirconium α et β .

remarquer sur cette figure que l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène en phase stabilisée par la dissolution interstitielle de l'oxygène au-dessus de 862°C , serait la même que pour le zirconium pur en-dessous de sa température de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ à 862°C . Les

valeurs obtenues pour les énergies d'activation sont les suivantes :

$$Q = 51000 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ pour } 650^{\circ}\text{--}1030^{\circ}\text{C (phase } \alpha \text{)}$$

$$Q = 60700 \text{ cal.mole}^{-1} \text{ pour } 980^{\circ}\text{--}1030^{\circ}\text{C (phase } \beta \text{)}$$

L'influence de la température sur la diffusion de l'oxygène étant donnée par la relation (13), nous avons obtenu les expressions suivantes :

$$D = 7,4 \exp (-51000/RT); \text{ phase } \alpha$$

$$D = 2,3 \times 10^3 \exp (-60700/RT); \text{ phase } \beta$$

Enfin, sur la figure 21 sont reportées les valeurs des coefficients de diffusion obtenues aux plus basses températures.

Il semble que deux processus de diffusion d'oxygène dans la phase α soient possibles: aux températures supérieures à 650°C la diffusion de l'oxygène s'effectuerait en volume et aux températures inférieures à 650°C , une diffusion préférentielle aux joints de grains serait importante, comme ceci a été suggéré par BERANGER (3).

2 - 4 - Influence de la grosseur des grains sur la cinétique d'oxydation du zirconium

La loi parabolique a été associée à un mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. Cependant, il est possible que le phénomène de diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde ait une certaine influence sur la cinétique globale d'oxydation du zirconium : la masse d'oxygène fixée pendant un temps donné serait fonction de la vitesse de diffusion de l'oxygène dans le métal. Pour vérifier cette hypothèse il faudrait par exemple, vérifier si une modification du mode de diffusion de l'oxygène dans le métal s'accompagne d'une modification de la cinétique globale d'oxydation. La possibilité évoquée plus haut que l'oxygène puisse diffuser dans le métal par des mécanismes de diffusion à la fois intergranulaires et en volume, permet de proposer un moyen d'effectuer une telle vérification : dans un domaine où la diffusion intergranulaire de l'oxygène serait prépondérante, un échantillon

de zirconium à gros grains s'oxyderait moins vite qu'un échantillon à petits grains. Par contre, dans le domaine de températures où la diffusion en volume prédomine, aucune différence significative ne devrait être observée. Nous avons donc pensé qu'il serait intéressant de comparer les vitesses d'oxydation d'échantillons de zirconium à gros grains à celles d'échantillons à petits grains oxydés dans les mêmes conditions, ce qui permettrait d'apporter éventuellement une confirmation aux hypothèses de BERANGER (3).

Le raisonnement que nous avons fait suppose cependant que la structure de l'oxyde formé soit la même quelle que soit la taille des grains du métal sous-jacent. Dans le cas contraire, il faudrait envisager l'influence des mécanismes propres de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde.

Si on admettait que la structure en grains de l'oxyde correspond à celle du métal, c'est-à-dire que l'oxyde formé sur du zirconium à gros grains possède une structure à gros grains, les résultats obtenus devraient alors être interprétés en termes de diffusion inter et transgranulaire dans l'oxyde. Mais en l'absence d'informations sur les relations entre la structure de films d'oxyde épais et celle du métal (cf. p. 38), nous avons préféré retenir la première hypothèse, du moins comme hypothèse de travail.

2 - 4 - 1 - Préparation de gros cristaux du zirconium

Le zirconium présente un point de transformation vers 862°C audessous duquel il existe sous la forme hexagonale compacte et au-dessus dequel la phase β a un réseau cubique centré.

Nous avons mis au point une méthode de préparation de gros cristaux de zirconium par cyclage thermique autour du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du zirconium.

La méthode de cyclage thermique a été déjà utilisée dans le cas du zirconium, par LANGERON et LEHR (10) et plus récemment par HIGGINS et SOO (42). Cependant, dans notre cas, la taille de grains du zirconium n'a pas dépassé 1 mm par les mêmes méthodes.

a) Caractéristiques des échantillons utilisés

Nous avons utilisé du zirconium Kroll dont les impuretés sont indiquées sur le tableau 3. Les échantillons de forme rectangulaire de 15 x 10 x 2 mm ont été prélevés dans une plaquette de 2mm d'épaisseur, polis au papier abrasif jusqu'au papier 600, et attaqués chimiquement dans un bain de polissage de composition NO_3H 45%, HF 10% et H_2O 45% en volume. Après ce polissage les échantillons ont été soigneusement rincés à l'eau, puis à l'alcool, et enfin séchés.

Les traitements thermiques ont été effectués soit dans des ampoules de silice scellées sous vide, soit sous vide secondaire.

b) Traitement thermique dans une ampoule de silice

Les éprouvettes ont été placées dans une gaine de tantale afin d'isoler le métal de la silice, et scellées dans une ampoule de silice sous vide primaire. L'oxygène résiduel dans l'ampoule a été éliminé par chauffage de copeaux de titane-zirconium enfermés avec les éprouvettes dans la même ampoule. Enfin, la partie de l'ampoule contenant les copeaux de titane-zirconium était séparée de l'autre avant le début des traitements thermiques (fig. 22).



Fig. 22 - Schéma d'une ampoule de silice utilisée pour les traitements thermiques.

Le traitement thermique de croissance des gros grains consiste à répéter plusieurs fois un même traitement thermique suivant le schéma de la figure 23.

Le cycle thermique de base étant le suivant : la température des éprouvettes était élevée à la vitesse de $300^\circ\text{C}/\text{heure}$ jusqu'à 1000°C en phase β à partir de l'ambiante dans un four horizontal dont la température était connue à $\pm 2^\circ\text{C}$ près. Elle était maintenue à 1000°C pendant 4 heures. Après recuit en phase β , l'ampoule était trempée directement dans

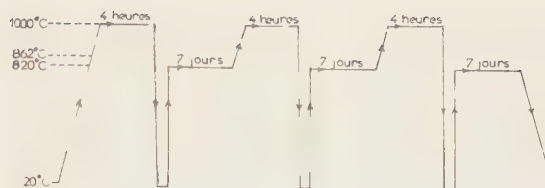


Fig.23 - Diagramme représentant un traitement thermique, consistant en trois cycles successifs.

l'eau. Elle était ensuite reheuffée jusqu'à 820°C en phase α à la vitesse de $300^\circ\text{C}/\text{heure}$ et maintenue à cette température pendant 7 jours. La température de recuit en phase α a été choisie aussi élevée que possible au-dessous du point de transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du zirconium pour favoriser la croissance des grains. A la fin de plusieurs cycles, le four était arrêté et l'éprouvette était refroidie dans le four.

En répétant 4 fois ce traitement thermique, nous avons obtenu une taille maximale de grain de l'ordre de 10 mm, tandis que leur taille moyenne était de 5mm.

Les diagrammes de Laue des gros grains ainsi obtenus sont caractérisés par des taches fines qui traduisent la perfection du cristal ainsi préparé (fig. 24).

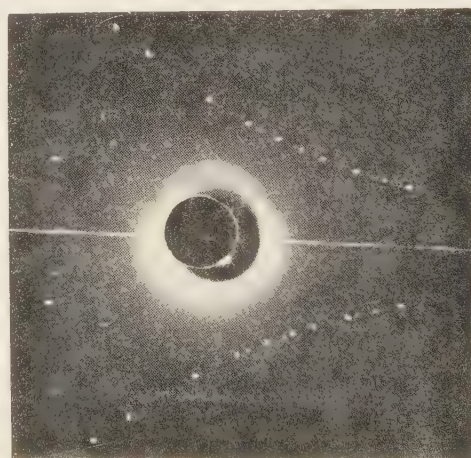


Fig. 24 - Diagramme de Laue sur un gros grain obtenu après quatre cycles thermiques (orientation voisine de $10\bar{1}1$)

La figure (25) donne l'aspect micrographique de grains obtenus après polissage



Fig. 25 - Micrographie de gros grains de zirconium préparés dans une ampoule de silice. On remarque la présence d'une grande quantité d'hydrure. x 400

chimique. Elle met en évidence des lamelles d'une seconde phase précipitée suivant certaines directions cristallographiques bien définies au sein de chaque grain. Ces précipités ont été identifiés comme étant des hydrures par comparaison avec les micrographies de LANGERON et LEHR (10). Ils peuvent être attribués à l'hydrogène absorbé pendant le traitement thermique à haute température.

c) Traitement thermique sous vide secondaire

Nous avons effectué des cyclages thermiques sous vide secondaire afin d'éviter les précipitations mentionnées ci-dessus. Le traitement thermique utilisé est identique à celui que nous avons déjà écrit. Dans ce cas, la trempe était effectuée à l'air après avoir retiré le four.

La figure 26 montre l'aspect micrographique des grains ainsi obtenus. Nous remarquons que la précipitation d'hydrures a été complètement évitée.

La taille maximale des grains était également de l'ordre du cm après quatre cyclages thermiques, leur taille moyenne étant de l'ordre de 5 mm.

d) Mécanisme de croissance des grains de zirconium

La croissance des grains au cours des divers cycles thermiques a été suivie micro-

graphiquement. L'aspect micrographique d'un échantillon trempé à l'air depuis β après le premier maintien de 4 heures à 1000°C montre que les plages correspondant aux anciens grains β sont caractérisées par un aspect aciculaire (fig.27). Le changement de phase $\beta \rightleftharpoons \alpha$ se fait



Fig. 26 - Micrographie de gros grains de zirconium préparés sous vide secondaire. x 400

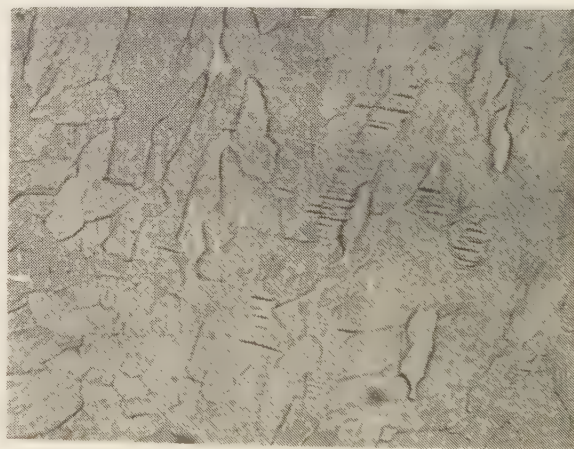


Fig. 27 - Micrographie d'un échantillon de zirconium trempé à l'air depuis 1000°C (phase β). x 400

en effet par une transformation de type martensitique par cisaillement (10) pour laquelle les relations d'orientation entre les cristaux de la phase α et de la phase β ont été établies par BURGERS (43)

$$(0001)_{\alpha} // \{110\}_{\beta} \text{ et } \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\beta}$$

Au cours du recuit ultérieur en α , on constate une croissance préférentielle de certains orientations aux dépens des autres par suite de l'écroissage provoqué par la trempe depuis la phase β (fig.28). Les gros grains obtenus par ce premier cyclage thermique se conserveraient après une deuxième trempe depuis la phase β (fig.29). Le deuxième recuit

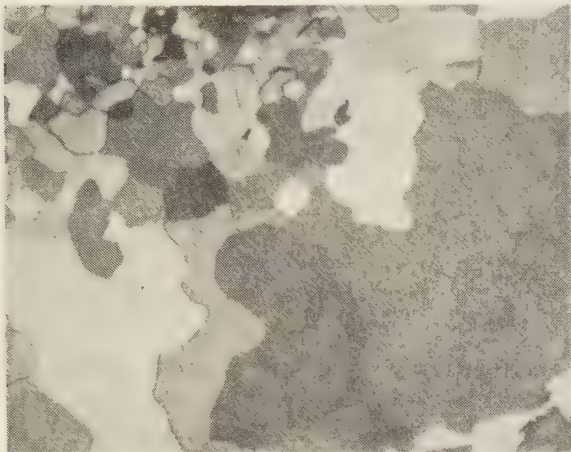


Fig. 28 - Micrographie montrant la croissance de grains de zirconium après une heure de recuit à 820°C d'un échantillon trempé à l'air depuis 1000°C. x 40

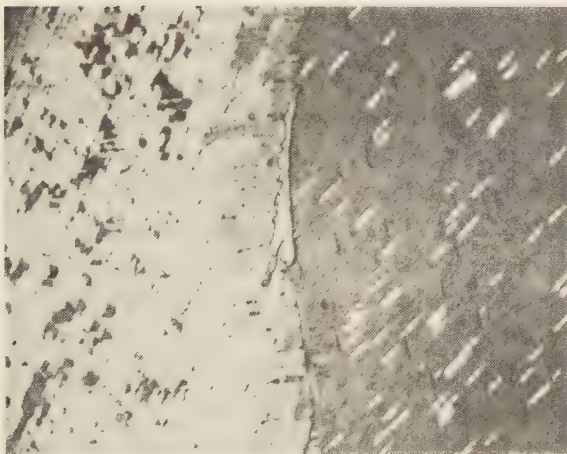


Fig. 29 - Conservation des gros grains formés après deux cycles thermiques après maintien en phase et trempe. x 400

de longue durée en phase α se traduit ensuite par le grossissement de ces grains et par l'élimination des petits grains, présents après la trempe depuis la phase β , qui n'auraient pas une orientation favorable, pour la recrystal-

lisation. Les cycles thermiques successifs accentuent cette évolution.

2 - 4 - 2 - Oxydation d'échantillons de zirconium à gros grains

Les échantillons de zirconium à gros grains ainsi préparés ont été oxydés aux températures de 450°, 550° et 750°C. Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure (30). A 750°C on n'observe pas de différence de cinétique d'oxydation du zirconium entre échantillons à petits grains (taille moyenne 20 μ) et échantillons à gros grains (taille moyenne 2-5 mm), tandis que les résultats obtenus à 550°C et surtout 450°C montrent des différences sensibles: les échantillons de zirconium à gros grains

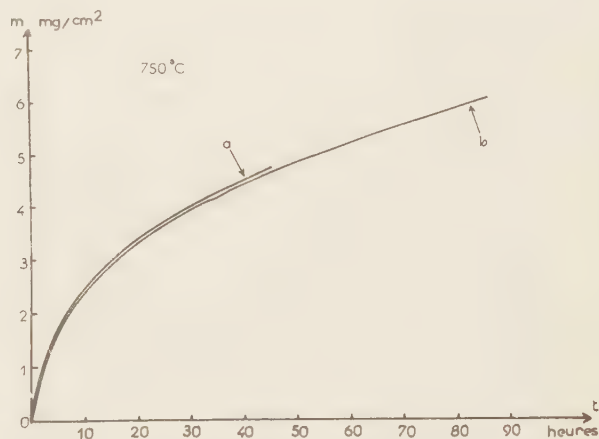


Fig. 30 a- Cinétique de l'oxydation du zirconium à gros grains à 450°C.

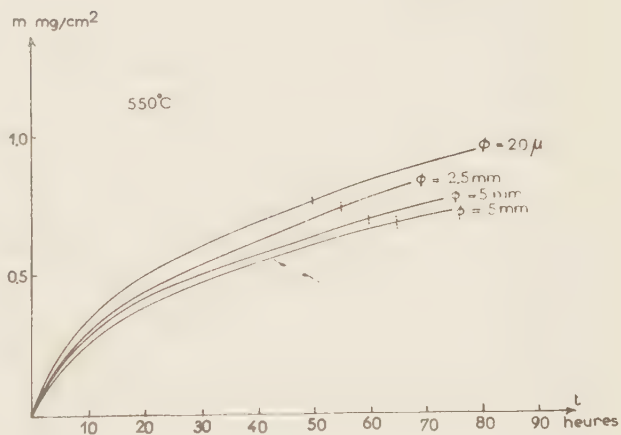


Fig. 30 b- Cinétique de l'oxydation du zirconium à gros grains à 550°C.

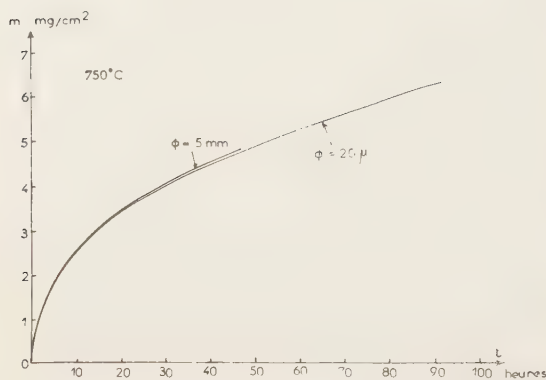


Fig. 30 - c- Cinétique de l'oxydation du zirconium à gros grains à 750°C.

s'oxydent moins vite que les échantillons à petits grains, la différence croissant avec la température décroissante dans le domaine 400°-600°C.

La moins grande vitesse d'oxydation du zirconium à gros grains traduirait donc une diffusion intergranulaire de l'oxygène, conformément au raisonnement effectué plus haut, dans le métal sous-jacent, dont l'importance augmente par rapport à la diffusion en volume en fonction de l'abaissement de la température au-dessous de 600°C environ.

Ceci suppose, comme nous l'avons dit plus haut, que le processus de la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde ne dépend pas de la taille de grains du métal sous-jacent. Notre résultat confirmerait alors la suggestion faite par BERANGER (3) suivant laquelle la diffusion intergranulaire de l'oxygène dans le zirconium est prépondérante aux températures inférieures à 650°C.

La figure 31 montre la coupe d'un échantillon à gros grains oxydé pendant 70 heures à 550°C. Elle indiquerait que la formation d'oxyde aux joints de grains du métal sous-jacent n'est pas importante dans ces conditions d'oxydation ; par contre, on peut remarquer que celle-ci était importante dans le cas de l'oxydation du zirconium à la pression réduite de 5.10^{-5} mm Hg comme ceci a été montré par BERANGER (3). La compétition entre pénétration intergranulaire de l'oxyde dans le métal et diffusion intergranulaire de

l'oxygène dans le métal au cours de l'oxydation semblerait donc dépendre de la pression d'oxygène.

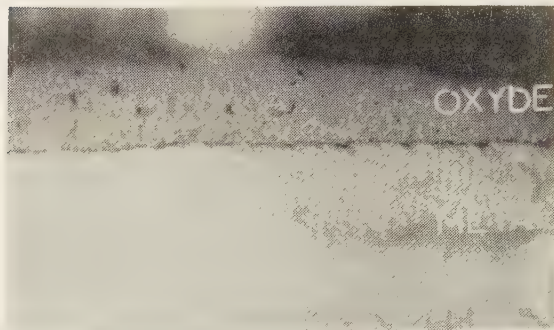


Fig. 31 - Micrographie de couche d'oxyde formée sur de gros grains de zirconium; échantillon oxydé 70 heures à 550°C, x 600. Lumière partiellement polarisée.

2 - 5 - Influence de l'hydrogène sur la cinétique d'oxydation

Le système zirconium-hydrogène a déjà fait l'objet de nombreuses études en raison de l'importance pratique de "l'hydruration" pour la technologie du zirconium dans les réacteurs nucléaires.

Il est connu que le zirconium a une grande capacité d'absorption de l'hydrogène à haute température. MADGE (46) a montré que la solubilité de l'hydrogène dans le zirconium à l'ambiante est seulement de 0,09 atomes %, alors qu'à 1000°C elle peut atteindre une valeur beaucoup plus élevée (44). C'est pourquoi il est possible d'observer des précipitations d'hydrures sous forme $ZrH_{0,5}$ à 1,0 au refroidissement à partir de 1000°C, sur des plans de précipitation du type $\{10\bar{1}0\}$ et $\{11\bar{2}0\}$ (10) (fig. 25).

Les isothermes de pression de décomposition du système Zr-H (44) indiquent que l'élimination de l'hydrogène présent dans le zirconium devrait pouvoir être effectuée à relativement basse température sous pression réduite (10^{-2} torr sous 500°C). Dans notre cas, nous n'avons observé aucune précipitation d'hydrures après un traitement thermique à 1000°C sous $2-10^{-6}$ mm Hg.

La figure 32 montre les cinétiques d'oxydation à 550°C des échantillons de zir-

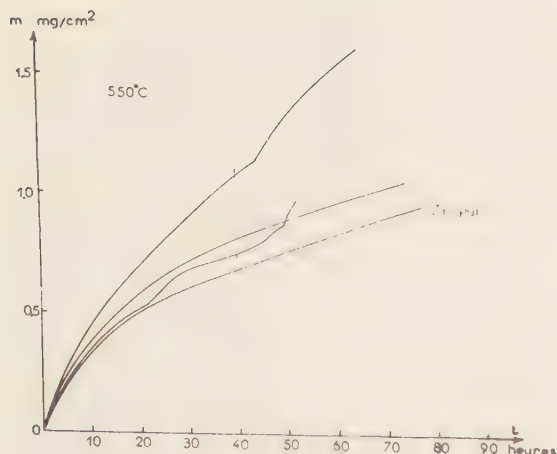


Fig. 32 - Cinétique de l'oxydation du zirconium contenant des hydrures à 550°C.

conium à gros grains contenant des hydrures après la préparation sous ampoule de silice. La présence d'hydrures entraîne une perturbation des cinétiques d'oxydation qui sont peu reproductibles et très irrégulières. L'examen micrographique des couches d'oxyde formées dans ces conditions (fig. 33) montre qu'il faut associer ces irrégularités cinétiques à d'abondantes fissurations dans la couche d'oxyde et à une desquamation partielle (ou phénomène de "breakaway" partiel).

2 - 6 - Conclusions

Les résultats expérimentaux que nous avons pu obtenir pour l'oxydation du zirconium, sont en accord avec une loi cinétique parabolique d'oxydation du zirconium, le phénomène de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde étant le

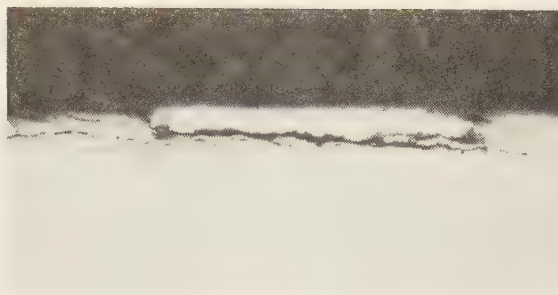


Fig. 33 - Micrographie de couche d'oxyde formée sur un zirconium contenant des hydrures au stade du "breakaway".

processus qui détermine la vitesse d'oxydation. Nous avons trouvé une énergie d'activation de 34 Kcal/mole pour l'oxydation en phase α ; ce résultat confirme le résultat de BERANGER (3). En phase β , nous avons trouvé une énergie d'activation de 16 Kcal/mole.

Cependant, nous avons observé que la loi parabolique n'est atteinte qu'au bout d'un certain temps après une période initiale d'oxydation qui peut être partiellement décrite par une loi d'oxydation cubique.

Nous avons précisé l'influence de divers facteurs sur l'oxydation du zirconium : la taille des grains du métal oxydé s'est en particulier révélée être un facteur important, ce que nous avons interprété en termes d'une compétition entre des mécanismes de diffusion intergranulaire et en volume de l'oxygène dans le métal au cours de l'oxydation.

CHAPITRE III

L'oxydation des alliages zirconium-oxygène

L'oxydation des métaux des groupes I V A et V A est caractérisée par le fait que simultanément à la formation d'une couche d'oxyde, des quantités importantes d'oxygène sont fixées dans le substrat métallique. Pour de tels métaux, l'influence de la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde sur la cinétique de l'oxydation est vraisemblablement importante : nous avons déjà observé le ralentissement notable de l'oxydation du zirconium à gros grains par rapport au zirconium à petits grains, ce qui indiquerait que le mode de diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde peut être un des facteurs importants en ce qui concerne la vitesse globale d'oxydation du zirconium.

L'étude de l'oxydation des alliages zirconium-oxygène a été entreprise afin d'obtenir des connaissances en ce qui concerne l'influence de l'oxygène initialement dissous dans le zirconium sur la cinétique d'oxydation et plus précisément de l'influence du phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal sur cette cinétique d'oxydation : on peut en effet s'attendre à ce que le phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde varie en fonction de la concentration d'oxygène dans le métal de départ.

D'autre part, on peut supposer que l'influence de la concentration en oxygène sur les propriétés mécaniques du métal joue un rôle important dans la formation de la fissuration observée à la fois dans le métal et dans l'oxyde pour de longues durées d'oxydation, cette fissuration étant liée au phénomène de desquamation (au "breakaway") (21). Nous avons pensé que l'étude de l'oxydation des alliages zirconium-oxygène permettrait également de préciser l'influence de la présence d'oxygène dans le métal sur le phénomène du "breakaway" au cours de l'oxydation du zirconium.

3 - 1 - Etudes antérieures

Peu d'études ont été faites sur l'oxydation des alliages zirconium-oxygène. KOFSTAD et ÖSTHAGEN (45) ont montré que la vitesse d'oxydation du zirconium chargé en oxygène à 800°C était beaucoup plus rapide que celle du zirconium pur. Cependant, ils n'ont trouvé aucune augmentation notable dans la vitesse d'oxydation pour des concentrations atomiques en oxygène supérieures à 15%. Plus récemment, PEMSLER (26) a étudié la vitesse de formation de couches d'oxyde au cours de l'oxydation du zirconium saturé en oxygène entre 840°C et 1300°C, la vitesse de formation de la couche d'oxyde, dans ce cas, étant plus grande que celle observée pour du zirconium pur. Mais cet effet n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie. De plus ces auteurs n'ont pas contrôlé l'homogénéité de la concentration d'oxygène dans leurs échantillons, ce qui rend difficile une discussion complète de ces phénomènes.

3 - 2 - Préparation des alliages zirconium-oxygène

Nous avons préparé des alliages zirconium-oxygène par recuit sous vide d'échantillons préalablement oxydés dans l'oxygène pur à des pressions formant un film d'oxyde. L'analyse chimique du zirconium utilisé pour préparation de ces alliages zirconium-oxygène est indiquée sur le tableau 3.

Avant la formation du film d'oxyde, les arêtes et coins des éprouvettes dont les dimensions étaient 15 x 10 x 2mm, ont été arrondis afin d'éviter le plus possible, les phénomènes de fissuration et le "breakaway" de la couche d'oxyde qui se produisent fréquemment dans ces régions des éprouvettes au cours de l'oxydation à haute température.

L'oxydation des échantillons a été réalisée à 1050°C à l'aide de la thermobalance Mac Bain jusqu'à ce que le gain de masse total, c'est-à-dire la quantité d'oxygène fixée corresponde à la

quantité d'oxygène présente dans un alliage homogène $Zr + x \% O$, x étant déterminé à l'avance.

Le recuit d'homogénéisation a été effectué sous un vide secondaire de 2.10^{-6} mm Hg à $1020^{\circ}C$. La durée de recuit nécessaire pour avoir des alliages bien homogènes en oxygène a été préalablement évaluée de la manière exposée ci-dessous, en utilisant un traitement mathématique dû à CRANK (46).

La dissolution d'oxygène dans un cylindre de métal infini à partir d'une source d'oxygène très mince correspondant à une quantité d'oxygène S obéit à la loi de Fick (fig. 34).

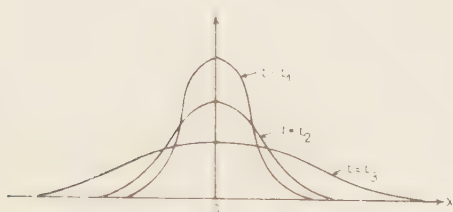


Fig. 34 - Evolution du profil de concentration dans un milieu infini, la substance diffusante étant concentrée dans le plan $X = 0$ pour $t = 0$. Solution de la forme $c = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \exp(-x^2/4D_2t)$ pour $t = t_1, t_2$ et $t_3(t_1 < t_2 < t_3)$.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (62)$$

La solution de l'équation (62) s'exprime par :

$$c = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4D_2t}\right) \quad (63)$$

où α est une constante, D_2 le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium. On supposera que le cylindre a une section de 1 cm^2 . La quantité totale d'oxygène est supposée rester constante au cours du temps de recuit, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de perte d'oxygène à la surface de l'échantillon, d'où

S (quantité totale d'oxygène)

$$= (1 \text{ cm}^2) \times \int_{-\infty}^{+\infty} c \, dx = \text{cte} \quad (64)$$

Les équations (63) et (64) permettent de calculer le temps nécessaire pour atteindre une homogénéité à 5% près de l'oxygène dans le zirconium si l'on connaît D_2 et S .

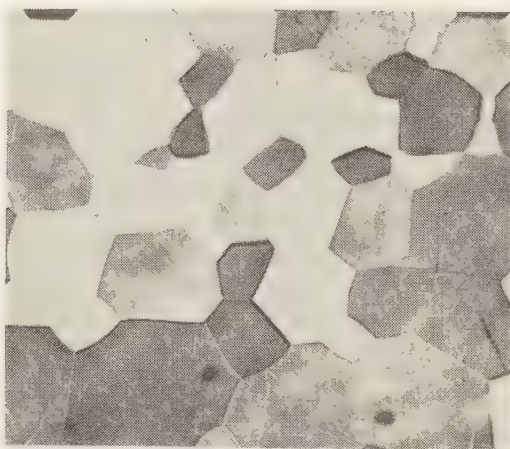
Nous avons supposé que ce temps était du même ordre de grandeur pour notre problème. Il est nécessaire d'attendre 7 jours pour obtenir une concentration en oxygène homogène à 5% près dans le cas de recuit sous vide à $1020^{\circ}C$, d'après ce calcul approximatif.

L'homogénéité de l'oxygène a été contrôlée par ailleurs par mesure de la microdureté (47) sur des sections micrographiques des éprouvettes, ce qui a donné des résultats en accord avec les estimations ci-dessus (microdureté constante à 5% près), tandis que leur teneur en oxygène a été estimée par gravimétrie et par mesure de paramètres cristallins à l'aide des rayons X. L'étalonnage de cette dernière méthode a été réalisé dans notre laboratoire par MM. BERANGER et de GELAS (47).

Cependant, des microfissurations importantes dues à la fragilité des alliages zirconium-oxygène ont toujours été observées sur les échantillons ainsi traités dont la teneur en oxygène est supérieure à 10 atomes %. Ces fissurations deviennent de plus en plus importantes au fur et à mesure que la teneur en oxygène augmente, une augmentation brutale du nombre des fissures étant observée vers 10 atomes % d'oxygène. La figure 35 montre l'aspect micrographique des échantillons ainsi obtenus. Ceci correspond probablement au développement de contraintes liées aux dilatations du réseau provenant de l'introduction de l'oxygène dans le réseau hexagonal du zirconium.

Les solutions solides zirconium-oxygène sont du type interstitiel les atomes occupant les interstices octaédriques du réseau hexagonal compact (11). Il existe 6 interstices de ce type par maille.

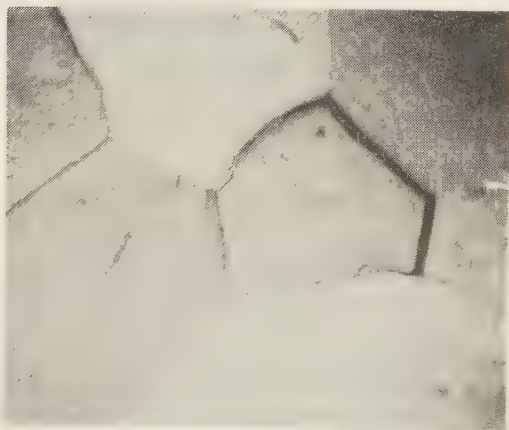
La figure 36 donne des variations de paramètre de la phase α en fonction de la concentration en oxygène. On constate une évolution progressive et linéaire des distances interréti- culaires qui correspond approximativement à la loi de VEGARD. Ce mode de variation est qualitativement en accord avec celui observé par



a) Zr-4% C



b) Zr-10% O On remarque la présence de fissures



c) Zr approximativement saturé en oxygène (29 at% O)
Zone dépourvue de fissures

Fig. 35 - Micrographie après polissage chimique d'alliages zirconium-oxygène

ÖSTHAGEN et KOFSTAD (45). Une certaine anomalie de variations semble se produire vers 10% atomes d'oxygène. Une quantité d'oxygène en solution solide supérieure à cette valeur pourrait entraîner une augmentation des contraintes du réseau métallique, ce qui provoquerait les fissurations importantes observées.

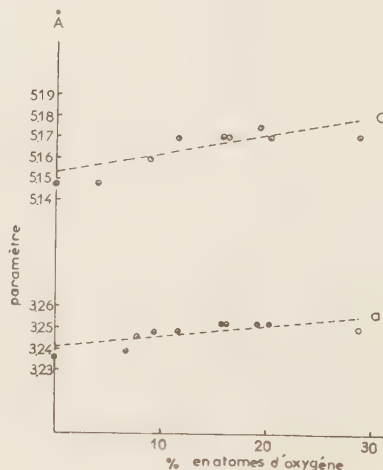


Fig. 36 - Variation des paramètres a et c de la maille hexagonale du zirconium en fonction de concentration d'oxygène dans le zirconium.

3 - 3 - Oxydation des alliages zirconium-oxygène

3 - 3 - 1 Résultats expérimentaux

Divers alliages zirconium-oxygène ont été oxydés à 750°C sous pression atmosphérique d'oxygène. Les courbes gravimétriques sont reportées sur la figure 37. On observe une augmentation progressive de la vitesse d'oxydation avec la concentration croissante d'oxygène et une brutale augmentation quand on passe de l'alliage à 7% à celui à 10%. Nous pensons que cette anomalie correspond à l'apparition de la microfissuration dans les alliages, ce qui est équivalent à une augmentation de la surface apparente de l'échantillon (fig. 38). Lorsqu'on reporte le gain de masse en fonction de t , on constate que les cinétiques sont paraboliques avec cependant un certain écart à cette loi pendant la période initiale (fig. 39) comme dans le cas du zirconium pur.

La figure 40 représente la structure micrographique de couches d'oxyde formées sur des alliages zirconium-oxygène ; l'aspect général est analogue à celui des couches d'oxyde



Fig. 37 - Cinétique de l'oxydation des alliages zirconium-oxygène à 750°C.



Fig. 39 - Courbes $m - t$ pour l'oxydation des alliages zirconium-oxygène

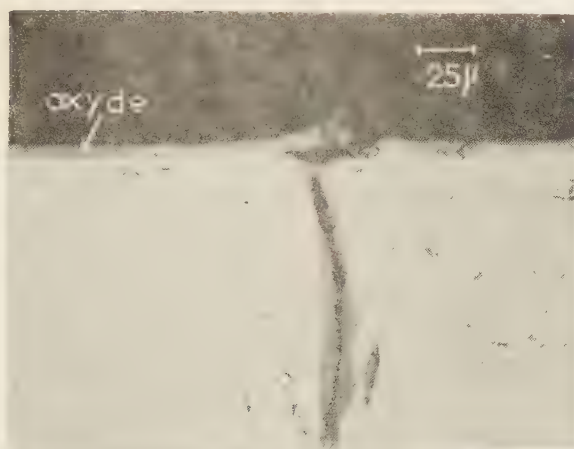
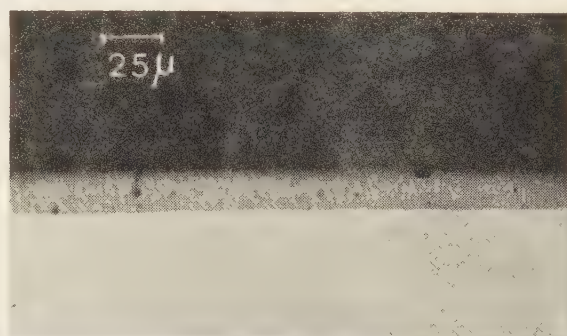
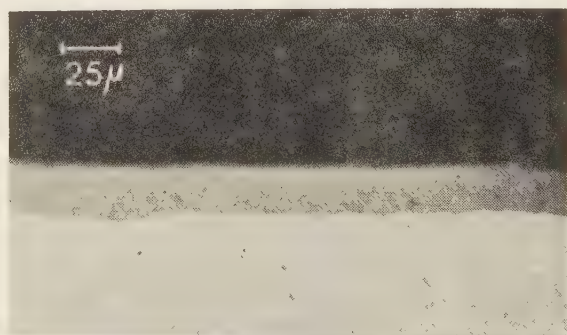


Fig. 38 - Micrographie de la couche d'oxyde formée sur un alliage Zr-10,5% O. La présence d'une fissure augmente la surface de l'échantillon soumise à l'action de l'oxygène.

formées sur du zirconium pur dans les mêmes conditions d'oxydation. Les couches d'oxyde formées sur les alliages zirconium-oxygène étaient toujours noires et adhérentes pour les durées d'oxydation utilisées, c'est-à-dire de l'ordre de 6 heures à 750°C. Par contre, la formation d'oxyde blanc a toujours été observée dès une heure d'oxydation dans les mêmes conditions pour



a) Zr-4% O oxydé 24 heures à 750°C.



b) Zr-10,5% O oxydé 24 heures à 750°C.

Fig. 40 - Micrographies de couches d'oxyde formées sur des alliages zirconium-oxygène.

les teneurs en oxygène supérieures à 15% en atomes.

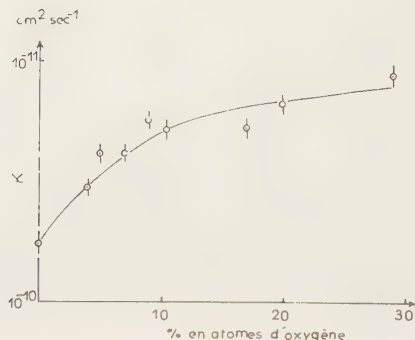


Fig. 41 - Courbe montrant la variation de la constante de vitesse parabolique de formation de couche d'oxyde en fonction de la concentration en oxygène dans le métal de départ à 750°C.

La figure 41 indique la variation de constante de vitesse parabolique de formation de la couche d'oxyde en fonction de la concentration d'oxygène du métal de départ. Nous ne pouvons pas évaluer exactement les constantes de vitesse parabolique d'oxydation de tous les alliages zirconium-oxygène à partir de mesures gravimétriques à cause de la présence de la fissuration; l'augmentation de la constante de vitesse d'oxydation observée sur des alliages exempts de fissuration (teneur en oxygène inférieure à 7% atomes d'oxygène) peut être considérée comme exacte, tandis que pour les teneurs en oxygène supérieures à 10 atomes % d'oxygène, les valeurs sont incertaines. Il semble cependant que l'augmentation de la constante de vitesse en fonction de la teneur en oxygène est d'autant plus faible que la teneur en oxygène est plus élevée du moins pour les teneurs supérieures à 10 atomes % d'oxygène. Elle pourrait même être si faible qu'on pourrait la considérer comme nulle, conformément aux résultats de ÖSTHAGEN et KOFSTAD (45) (Fig. 37 et 43).

La comparaison du gain de masse après une même durée d'oxydation pour ces divers alliages est indiquée sur le tableau 8 et sur la figure 42a. La mesure micrographique de l'épaisseur du film d'oxyde permet d'estimer le gain de masse

que prendrait un alliage zirconium-oxygène préalablement saturé à 29 atomes % s'il n'était pas fissuré avant l'oxydation. Nous supposons d'autre part que dans ce cas l'oxydation n'introduit pas une quantité supplémentaire d'oxygène dans le métal. Le gain de masse ainsi évalué est supérieur à celui qui avait été mesuré par thermogravimétrie sur le zirconium pur oxydé dans les mêmes conditions; mais il est inférieur à celui des alliages Zr-O dans le domaine 5-10% atomes O,

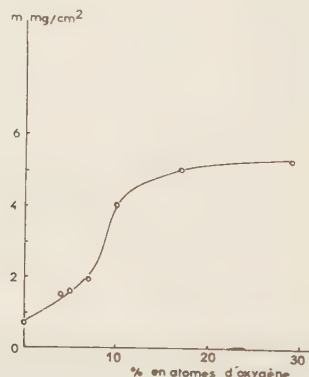


Fig. 42-a - Variation du gain de masse mesuré par thermogravimétrie pour divers alliages zirconium-oxygène oxydés 100 minutes à 750°C en fonction de la concentration en oxygène de l'alliage de départ.

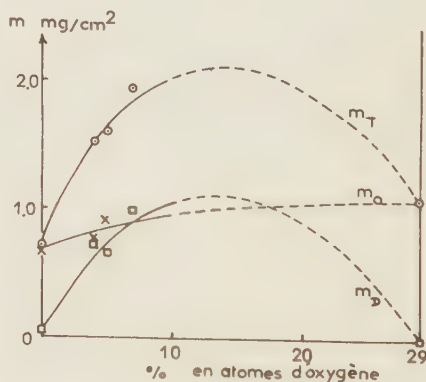


Fig. 42 b- Evolution des courbes :

- a) Gain de masse total m_T
- b) Masse d'oxygène présente dans l'oxyde formé m_O
- c) Masse oxygène dissoute dans le métal m_D

en fonction de la teneur en oxygène de l'alliage zirconium-oxygène soumis à l'oxydation. Pour les teneurs supérieures à 10 atomes % O les courbes s'appliquent à des échantillons non fissurés.

TABLEAU 8

concentration d'oxygène (% atomes)	durée d'oxydation (min.)	gain de masse (mg cm^{-2})	épaisseur d'oxyde (μ) mesurée	masse d'oxygène dans le métal (mg cm^{-2})
0	100	0,70	4,4	0,02
4	100	1,52	5,2	0,71
5	100	1,60	6,1	0,65
7	100	1,94	6,2	0,97
approximativement saturé en oxygène (29 at. %)	100	1,10	7,4	0

TABLEAU 9

Température ($^{\circ}\text{C}$)	Concentration en oxygène (% en atomes)	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium ($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)
750	0	$9,5 \times 10^{-11}$
750	4	$1,0 \times 10^{-10}$
750	5	$3,9 \times 10^{-10}$
750	7	$4,4 \times 10^{-10}$

ce qui impliquerait que les courbes, d'une part du gain de poids total, d'autre part du gain de poids dû à la dissolution de l'oxygène dans le métal passent par un maximum pour une teneur en oxygène comprise entre 10 et 29% d'oxygène (schéma fig. 42b).

Les épaisseurs de couches d'oxyde sont données à 10% près ainsi que les masses d'oxygène dissoutes dans le métal qui ont été évaluées à partir de l'épaisseur mesurée pour les couches d'oxyde. Ces résultats ne sont donc qu'indicatifs.

3 - 3 - 2 - Diffusion de l'oxygène dans les alliages zirconium-oxygène

Il est en général admis que la dissolution des atomes d'oxygène dans le zirconium se fait par l'intermédiaire soit des sites octaédriques du réseau métallique, soit des défauts cristallins du métal. Si on considère le premier

mode de diffusion, la possibilité qu'un atome d'oxygène passe d'un site octaédrique à l'autre dépend d'une part de la distance géométrique entre deux positions octaédriques (par exemple du type a ou du type c/2), d'autre part de la hauteur de la barrière de potentiel.

Ces deux facteurs seraient fonction de la nature du saut d'une position interstitielle à l'autre, et de la concentration en oxygène.

L'influence de la concentration en oxygène sur la diffusion de l'oxygène dans le zirconium n'a pas encore été mise en évidence.

Le modèle mathématique développé au chapitre II (relation 21) peut être applicable pour le calcul des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le zirconium chargé en oxygène, puisque nous avons constaté expérimentalement que l'oxydation de ces alliages obéit à une loi cinétique parabolique. Nous avons calculé le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le

zirconium sous-jacent à l'oxyde par la méthode décrite au chapitre II. (tableau 9).

D'autre part, le coefficient de diffusion dans le système binaire s'écrit sous une forme "quasi-thermodynamique" d'après l'hypothèse de BIRCHENALL et MEHL (48) :

$$D = D_0 \left(1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \right) \quad (65)$$

où D_0 est une constante indépendante de la concentration des composants, le coefficient d'activité du composant et N est la concentration.

Dans le cas d'une solution diluée, on aurait :

$$\left(\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \right)_{\substack{r \rightarrow 1 \\ N \rightarrow 0}} \rightarrow 0 \quad (66)$$

Par conséquent, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium chargé en oxygène pourrait s'écrire à partir de (65) et (66) :

$$D = D_2 \left(1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \right) \quad (67)$$

D_2 étant le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium pur. $\left(\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \right)$ serait calculé à partir de la relation (52).

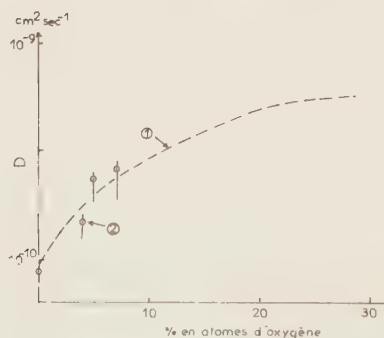


Fig. 43 - Courbe de variation de coefficient de diffusion de l'oxygène dans le zirconium en fonction de la concentration en oxygène

- 1) calculé de manière thermodynamique
- 2) Calculé à partir des équations de Fick.

La figure 43 montre la variation du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction

de la teneur en oxygène dans le zirconium à 750°C déterminée par ces deux méthodes. Les résultats montrent que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les alliages zirconium-oxygène au cours de l'oxydation croît avec la teneur en oxygène dans l'intervalle 0-10% en atomes d'oxygène.

Il n'est évidemment pas possible de donner de résultats pour les échantillons fissurés, les valeurs de m et de $\mathcal{E}_1$ de la relation (21) ne pouvant être valablement déterminées.

L'augmentation de la vitesse de diffusion de l'oxygène avec la teneur en oxygène s'accorde qualitativement avec les observations faites par DOERSFFLER (49). Par ailleurs, l'influence éventuelle de l'ordre $Zr_3 O_{1+y}$ suggéré par ÖSTBERG (12) sur la diffusion de l'oxygène n'est pas apparente dans nos résultats : il est possible que les effets se manifestent seulement dans les domaines où la fissuration a empêché nos mesures.

3 - 3 - 3 - Interprétation des résultats et discussions

Les cinétiques d'oxydation des alliages zirconium-oxygène, telles que nous les avons analysées, sont compatibles avec une loi d'oxydation parabolique. Par ailleurs, les couches d'oxyde formées sur les alliages zirconium-oxygène sont identiques quant à leur morphologie à celles formées sur le zirconium pur. On pourrait donc penser que le processus d'oxydation de ces alliages est le même que celui du zirconium pur, mais une telle analyse serait incomplète car elle négligerait le fait que le gain de poids total des alliages zirconium-oxygène est plus important que celui du zirconium non allié pour des mêmes conditions de temps et de température. Cette oxydation plus rapide correspond à la fois à un développement accéléré de la couche d'oxyde et à une augmentation de l'importance de la dissolution de l'oxygène dans le métal, l'évolution de ces deux effets se fait parallèlement en fonction de la teneur en oxygène dans l'intervalle 0 - 10% en atomes d'oxygène.

Pour les teneurs plus élevées, il semble que l'on tende vers une certaine saturation : l'épaisseur de la couche d'oxyde formée pour un même temps d'oxydation augmente peu d'un alliage Zr-10% O à un alliage approximativement saturé

en oxygène. D'autre part, il semble vraisemblable que le phénomène de dissolution d'oxygène peut devenir progressivement d'autant moins important que le métal devient plus chargé en oxygène : il disparaît complètement pour le zirconium saturé en oxygène. On pourrait donc conclure que, pour les teneurs en oxygène supérieures à 10% en atomes, l'oxydation des alliages zirconium-oxygène se fait par un processus très voisin du point de vue cinétique de l'oxydation des solutions solides de zirconium saturé en oxygène, la saturation du métal étant très rapidement atteinte dès les premiers stades de la dissolution de l'oxygène dans l'alliage zirconium-oxygène au voisinage de l'interface métal-oxyde.

L'interprétation des résultats obtenus dans le domaine 10 - 29 at.% en oxygène par la disparition de la contribution de l'effet de "pompe d'oxygène" exercé par le zirconium dans le domaine 0 - 10 at.% n'explique cependant pas l'accélération progressive de l'oxydation dans ce dernier domaine en fonction de la teneur croissante en oxygène.

Il nous semble possible de raisonner de la manière suivante :

a) Le processus de l'oxydation des alliages zirconium-oxygène n'est pas exclusivement sous la dépendance de la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde. En effet, l'identité de structure micrographique de l'oxyde formé sur le zirconium et sur les alliages zirconium-oxygène ne permet pas de supposer que les caractéristiques de diffusion varient d'un cas à l'autre. Le phénomène de diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde ne peut donc pas servir de seul argument pour expliquer les différences de cinétique d'oxydation entre le zirconium et les alliages zirconium-oxygène.

b) Les réactions aux interfaces métal-oxyde et oxyde-gaz ne devraient pas être différentes dans le cas du zirconium et dans celui des alliages de zirconium puisqu'elles correspondent aux réactions qui se produisent aux interfaces oxygène-zircone et zircone-zirconium saturé en oxygène, réactions qui sont définies par les équilibres zircone-oxygène et zircone-zirconium saturé en oxygène.

c) Nous sommes donc amenés à examiner

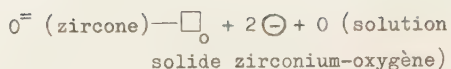
l'influence du phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal. Nous avons trouvé que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les alliages zirconium-oxygène à moins de 10 at.% 0 augmente avec la teneur en oxygène. Ce résultat expérimental contredit d'ailleurs l'idée simple suivant laquelle l'occupation d'un nombre croissant de sites octaédriques du réseau hexagonal du zirconium par des atomes d'oxygène, c'est-à-dire l'augmentation de la teneur en oxygène du zirconium, devrait se traduire par un ralentissement--dû à une sorte d'encombrement stérique--de la diffusion de l'oxygène. Il semble plutôt qu'il faille interpréter ce résultat en remarquant que la dilation de la maille du zirconium en fonction de la teneur en oxygène provoque probablement un abaissement des barrières de potentiel susceptibles d'entraver la diffusion de l'oxygène.

L'accélération de la vitesse d'oxydation des alliages zirconium-oxygène est liée à l'augmentation du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal. Nous sommes donc amenés à conclure que c'est précisément ce facteur qui est à l'origine de la plus grande vitesse de formation de l'oxyde et de l'augmentation de la quantité d'oxygène dissous dans le métal.

Ce résultat indiquerait donc qu'il faut considérer que la dissolution de l'oxygène dans le zirconium au cours de l'oxydation peut influencer sur la cinétique globale d'oxydation. Ainsi, la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde n'est pas le seul facteur déterminant la cinétique d'oxydation.

3 - 4 - Le phénomène de "breakaway" au cours de l'oxydation du zirconium

L'oxyde formé initialement sur le zirconium au cours de l'oxydation à température élevée est normalement de couleur gris-noir comme ceci a été montré sur la figure 10. Il est compact et fortement adhérent au métal. La stabilité de l'oxyde noir sous-stoechiométrique est la conséquence de la diffusion de l'oxygène dans le métal sous-jacent qui assure la formation permanente de lacunes anioniques dans le réseau de l'oxyde à l'interface métal-oxyde suivant la réaction (29) :



On crée ainsi à l'interface métal-oxyde une zone déficitaire en charge négatives donc un champ électrique intense, qui permet une grande énergie de liaison entre les deux matériaux c'est-à-dire une bonne adhérence de l'oxyde au métal (50).

L'oxydation se poursuivant, l'oxyde noir se transforme en oxyde blanc en perdant son caractère protecteur (phénomène du "breakaway"). On peut penser que cette transformation de l'oxyde se produit lorsque le métal sous-jacent à l'oxyde est suffisamment riche en oxygène, puisque nous avons observé l'apparition très rapide du "breakaway" sur tous les alliages zirconium-oxygène à forte teneur en oxygène (plus de 15 at %).

D'autre part, la desquamation de la couche d'oxyde serait provoquée par les contraintes, soit dans l'oxyde lorsque son épaisseur devient de plus en plus grande, soit dans le métal

sous-jacent à l'oxyde lorsqu'il est suffisamment contaminé par l'oxygène. En ce qui concerne la fragilisation du métal, nous avons en effet noté la grande fragilité des alliages zirconium-oxygène à forte teneur en oxygène qui se fissurent très facilement.

Il semblerait donc que le "breakaway" au cours de l'oxydation du zirconium soit associé à la quantité d'oxygène présente dans le métal sous-jacent à l'oxyde au voisinage immédiat de l'oxyde: le phénomène de "breakaway" se produirait à partir d'une certaine teneur "critique" en oxygène du métal sous-jacent sur une profondeur suffisante pour entraîner une fragilisation notable. Il nous semble que des études cinétiques sur le temps d'apparition du "breakaway" en fonction de la température d'oxydation associées à des mesures de microdureté des solutions solides zirconium-oxygène formées au cours de l'oxydation, que nous n'avons pu aborder faute de temps, constituerait un moyen de préciser la validité de cette hypothèse.

CONCLUSIONS GENERALES

L'étude thermogravimétrique de la cinétique d'oxydation du zirconium et des alliages zirconium-oxygène sous oxygène à la pression atmosphérique dans le domaine de température comprise entre 450° et 1050°C nous a conduit aux conclusions principales suivantes :

1) L'oxyde de zirconium présente un écart à la stoechiométrie correspondant à $ZrO_{1,95 \pm 0,01}$ noir. La couche d'oxyde formée sur le zirconium, normalement gris-noir et très adhérent au métal, suggère l'existence de lacunes anioniques dans le film d'oxyde au cours de l'oxydation. La stabilité de composition chimique de la couche d'oxyde est la conséquence de la dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent.

2) L'oxydation du zirconium présente une période cinétique transitoire qui peut être décrite partiellement par une loi cubique avant l'établissement d'un régime correspondant à une loi parabolique. La cinétique parabolique pourrait exprimer le processus de transport de l'oxygène à travers la couche d'oxyde sous l'influence d'un gradient de concentration des lacunes anioniques à partir de l'interface oxygène-oxyde vers l'interface métal-oxyde, tandis que la cinétique cubique serait la conséquence de plusieurs facteurs tels que la présence de la variété quadratique de l'oxyde, des courts circuits de diffusion d'oxygène à travers la couche d'oxyde ou une variation de charge d'espace dans l'oxyde au cours du temps.

L'oxydation du zirconium peut se décrire comme une compétition entre formation de couche d'oxyde et dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent. Le phénomène de dissolution de l'oxygène peut être mis en évidence par des mesures de microdureté sur des coupes d'un échantillon oxydé. Mais nous avons constaté l'insuffisance de cette méthode pour apprécier

l'importance d'une contribution éventuelle de la diffusion intergranulaire par rapport à la diffusion en volume. Dans cette optique, l'oxydation comparée d'échantillons de zirconium à gros grains et à petits grains nous a permis de suggérer que la diffusion intergranulaire de l'oxygène dans le zirconium sous-jacent à l'oxyde pourrait être importante au-dessous de 650°C.

3) La présence d'hydrogène dans le zirconium se traduit par une dégradation des couches d'oxyde et une apparition rapide de phénomènes de "breakaway".

4) Le zirconium chargé en oxygène s'oxyde plus vite que le zirconium pur. Nous avons attribué ce phénomène à la modification de la vitesse de dissolution de l'oxygène dans les solutions solides zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène.

5) Les alliages zirconium-oxygène sont caractérisés par une grande fragilité. Celle-ci est notable particulièrement lorsque la concentration atmosphérique d'oxygène dépasse 10%, ce qui laisse penser que le "breakaway" se présenterait lorsque le métal sous-jacent à l'oxyde est suffisamment riche en oxygène.

L'ensemble de nos résultats laisse penser que la cinétique d'oxydation du zirconium pourrait ne pas être uniquement sous la dépendance de la diffusion des ions oxygène à travers la couche d'oxyde comme on l'admet généralement, mais aussi sous la dépendance du phénomène de dissolution d'oxygène dans le métal sous-jacent à l'oxyde au cours de l'oxydation. Cette dépendance est illustrée par l'influence de l'oxygène initialement dissous sur la vitesse d'oxydation des alliages Zr-O et par l'influence suggérée par nos résultats d'une éventuelle diffusion intergranulaire de l'oxygène aux basses températures d'oxydation.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) C. WAGNER, Z. Phys. Chem. 25 (1933) 1321
- 2) G. AMSEL, G. BERANGER, B. de GELAS et P. LACOMBE, à paraître J. Appl. Phys. (1968)
- 3) G. BERANGER et P. LACOMBE, J. Nucl. Mat. 2 (1965) 191
- 4) J. DEBUIGNE et P. LEHR, C.R. Acad. Sc. Paris, 254 (1962) 3710
- 5) J.P. PEMSLER, J. Electrochem. Technol. 4 (1966) 128
- 6) R.J. HUSSEY et W. W. SMELTZER, J. Electrochem. Soc. 3 (1964) 1221
- 7) K. ÖSTHAGEN et P. KOFSTAD, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 1063
- 8) J. BELLE et M.W. MALLET, J. Electrochem. Soc. 101 (1954) 339
- 9) E.A. GULBRANSEN et K.E. ANDREW, Trans. AIME, 212 (1958) 281
- 10) J.P. LANGERON et P. LEHR, Rev. Mét. 15 (1958) 901
- 11) J. DEBUIGNE, Thèse, Paris (1966)
- 12) G. ÖSTBERG, Acta Met. 12 (1964) 947
- 13) J.D. MACULLOUGH, Acta Cryst. 12 (1959) 507
- 14) E. GEBHARDT, H.D. SEGHEZZI et W. DURRSCHNABEL, J. Nucl. Mat. 4 (1961) 255
- 15) D.L. DOUGLASS, Corrosion Science, 5 (1965) 255
- 16) K. HAUFFE, Oxydation of Metals, Plenum Press, N.Y. (1965) 235
- 17) G.R. WALLWORD, C.J. ROSA et W.W. SMELTZER, Corrosion Science 5 (1965) 113
- 18) R. RUH, J. HAROLD et J. GARRETT, J. Amer. Ceram. Soc. 50 (1967) 223
- 19) S. ARONSON, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 313
- 20) J. LIVAGE et C. MAZIERES, C.R. Acad. Sc. Paris, 260 (1965) 5047
- 21) L.H. KEYS, G. BERANGER, B. de GELAS et P. LACOMBE, J. Less Common Metals, à paraître 1968
- 22) P. KOFSTAD et J.D. RUZICKA, J. Electrochem. Soc. 110 (1963) 181
- 23) R.W. VEST, N.M. TALLAN et W.C. TRIPP, J. Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 635
- 24) D.L. DOUGLASS et C. WAGNER, J. Electrochem. Soc. 113 (1966) 671
- 25) R.J. HUSSEY et W.W. SMELTZER, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 564
- 26) J.P. PEMSLER, Kennecott Copper Corp. Report TR - 81 (1966)
- 27) O. KUBASCHEWSKI et B.E. HOPKINS, Oxydation of Metals and Alloys, London, 1962
- 28) B. COX and C. ROY, Electrochemical Technol., 4 (1966)
- 29) G. BERANGER, B. de GELAS, K. ONO, P. LACOMBE, J. Nucl. Mat. 23 (1967) 68
- 30) D.L. DOUGLASS, Corrosion of Reactor Materials, International Atomic Energy Agency, Vienna (1962)
- 31) O. KUBASCHEWSKI, Thermodynamics of Nuclear Materials, International Atomic Energy Agency, Vienna (1962) 219
- 32) U.J. ENGEL, K. HAUFFE et B. ILSCHNER, Z. Elektrochem., 7 (1959) 111
- 33) R.W. BARTLETT, J. Electrochem. Soc. 3 (1964) 903
- 34) N. CABRERA et N.F. MOTT, Rec. Progr. Phys. 12 (1948-49) 163
- 35) G. BERANGER, F. DUFFAUT, B. de GELAS et P. LACOMBE, J. Nucl. Mat. 19 (1966) 290
- 36) D.L. DOUGLASS et J. VAN LANDUYT, Acta Met. 13 (1965) 1069
- 37) W.W. SMELTZER, R.R. HEARING et J.S. KIRKALDY, Acta Met. 9 (1961) 880
- 38) H.H. UHLIG, Acta Met. 4 (1956) 541
- 39) E. RIDEAL et C.W. JONES, Proc. Roy. Soc. 123 A (1929) 282
- 40) I.I. KROROBTOV, Metallurgiya i Metallovednié Cristykh Metallou, 1 (1959) 144
- 41) R.C. GARVIE, J. Phys. Chem. 69 (1965) 1238
- 42) G.H. HIGGINS et P. SOO, J. Nucl. Mat. 22 (1967) 285
- 43) W.G. BURGERS, Physica, 1 (1934) 561
- 44) D. WHITTHAM et J. HERENGUEL, 5e Colloque de Métallurgie (1961)
- 45) K. ÖSTHAGEN et P. KOFSTAD, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 204
- 46) J. CRANK, Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford (1956)
- 47) B. de GELAS et G. BERANGER, Communication personnelle
- 48) C.E. Birchenall et R.F. MEHL, Metals Technology Techn. Publ. (1947) 2168

- 49) W.W. DOERFFLER, Thermodynamics, International
Atomic Energy Agency, Vienna (1966)
- 50) P. AIGRAIN, Structure et topochimie des

solides minéraux. Séminaire de Chimie des
Solides. Saclay (1961-1962). P.U.F. Paris.

DEUXIÈME THÈSE

.....

Propositions données par la Faculté

"MECANISME DE L'OXYDATION DU TITANE ET DU HAFNIUM."

